



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR
Ciências

Aplicação de Filmes de Óxido de Titânio na Degradação de Corantes

Sílvia Alves Prata Ferreira

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Biotecnologia
(2º ciclo de estudos)

Orientadora: Prof^ª. Doutora Maria de Lurdes Franco Ciríaco

Covilhã, outubro de 2014

“Try again, Fail again, ... Fail Better.”

Samuel Beckett

Agradecimentos

Agradeço à Universidade da Beira interior, a *mui* nobre instituição que me disponibilizou todos os meios necessários para a realização deste trabalho.

Agradeço à minha orientadora Professora Doutora Maria de Lurdes Franco Ciriaco pela disponibilidade, paciência e apoio que prestou, pois sem os seus conselhos não teria sido possível a realização deste trabalho. O meu muito obrigado por toda a dedicação.

Gostava de prestar um agradecimento muito especial à Professora Doutora Ana Maria Carreira Lopes por todos os conselhos, pela dedicação e auxílio prestado no decorrer do trabalho. O meu muito obrigado. Agradeço também à Professora Doutora Maria José Pacheco por toda a amabilidade e atenção com que me presenteou na ausência da minha orientadora.

Deixo também um agradecimento ao meu Pai, pela disponibilidade sempre demonstrada e pelo companheirismo prestado, pois sem ele teria sido muito mais difícil enfrentar esta maratona.

Gostava de deixar um obrigado muito especial para a Catarina Oliveira por tornar tudo isto possível, pela paciência e dedicação demonstradas. Muito Obrigado.

E por fim, mas sem dúvida o mais importante, gostava de agradecer à minha mãe e ao João todo o apoio prestado e todo o esforço despendido para que eu pudesse estar aqui hoje. Tudo o que possa escrever será sempre pouco para o quanto vos estou grato.

Espero um dia poder vir a retribuir todo o bem que todos vós me proporcionaram. Obrigado a todos.

Resumo

Num mundo arrebatado pela crise económica global e em busca de uma solução para este problema crescente, muitas vezes ficam esquecidas temáticas de igual importância, como é o caso da Poluição, cuja minimização é fundamental para o equilíbrio do nosso ecossistema e o consequente bem-estar de todos os seres vivos. A poluição é um problema que afeta todo o globo na generalidade, sendo ela a principal responsável pela maioria das alterações no nosso ecossistema. Dentro desta problemática, enquadra-se a poluição aquática com especial ênfase para a acumulação de poluentes persistentes neste meio. Este tipo de poluentes, onde estão enquadrados compostos como fármacos, amins aromáticas ou corantes, entre outros, são muito prejudiciais para o ambiente, devido à sua difícil degradação/mineralização. Do ponto de vista económico, os processos de tratamento de efluentes mais vantajosos e também os mais utilizados são os processos biológicos, mas devido ao facto de muitos destes poluentes serem resistentes a este tipo de tratamento, os processos eletroquímicos têm vindo a ganhar terreno devido aos resultados promissores alcançados com estas técnicas.

Neste trabalho foi abordada a degradação/mineralização de um “poluente modelo” o corante azo Acid Orange 7 (AO7) através da aplicação de uma técnica eletroquímica, a oxidação anódica, em que se utilizaram elétrodos de dióxido de titânio como ânodo, preparados por pulverização catódica DC, sobre substrato de titânio e substrato de titânio platinizado. Realizaram-se estudos de eletrodegradação do corante a diferentes densidades de corrente bem como a diferentes concentrações iniciais do poluente.

Os ensaios realizaram-se numa célula eletroquímica que opera em modo “batch” com agitação, com um elétrodo dióxido de titânio como ânodo, um elétrodo de aço inoxidável como cátodo e um elétrodo de referência Ag/AgCl, KCl_{sat}, à temperatura ambiente e com o sulfato de sódio como eletrólito suporte. As amostras recolhidas durante os ensaios foram analisadas quanto à Carência Química de Oxigénio (CQO), ao teor de Carbono Orgânico Total (COT) e foi também efetuada a análise por espectrofotometria de Absorção UV-Visível.

As melhores remoções de CQO obtidas variaram entre os 26% e os 56%, e as remoções de absorvência, medidas a 484 nm variaram entre os 11% e os 94%, para os ânodos de TiO₂ não platinizado e o platinizado, respetivamente. Os valores de COT mantiveram-se praticamente inalterados durante os ensaios.

Palavras-chave

Pulverização catódica DC; Degradação electroquímica; Filmes catalíticos; TiO₂; Corantes azo; AO7.

Abstract

In a world dominated by the global economic crisis and searching for a solution to this growing problem, issues of equal importance, as the case of pollution remediation, crucial to the balance of our ecosystem and the wellbeing of all living beings, are often forgotten. Pollution is a problem that affects the earth in general. It is the main responsible for the majority of the changes in our ecosystem. Water pollution fits within this problematic, with special emphasis to the accumulation of persistent pollutants in the environment. This type of pollutants, which includes pharmaceutical drugs, dyes and aromatic amines, among others, are very harmful to the environment due to their difficult degradation/combustion. From the economic point of view, the most advantageous and the most used treatment processes are the biological, but due to the fact that many of these pollutants are resistant to this treatment, the application of electrochemical processes being extensively studied, due to the promising results achieved with these techniques.

This work aimed to perform the degradation/mineralization of a "model pollutant" the azo dye Acid Orange 7 (AO7) through an electrochemical technique, anodic oxidation, in which titanium dioxide electrodes were used as anode after being prepared on titanium substrate and platinized titanium substrate by DC magnetron sputtering. AO7 electrodegradation studies were performed at different current densities and at different initial pollutant concentrations.

Assays were carried out in an electrochemical cell that operates in "batch" mode with stirring, using a titanium dioxide electrode as anode, a stainless steel electrode as cathode and a reference electrode of Ag/AgCl, KCl_{sat}. Assays were run at room temperature and using sodium sulfate as supporting electrolyte. The samples collected during the tests were analyzed for chemical oxygen demand (COD), and for Total Organic Carbon (TOC) content. Analysis by UV-Visible absorption spectrophotometry was also performed.

The best values of COD removals were 26% and 56% and the highest absorbance removals at 484 nm, were 11% and 94%, for the TiO₂ platinized and not platinized anodes, respectively. TOC values remained almost unchanged throughout the tests.

Keywords

DC Reactive Magnetron sputtering; Electrochemical degradation; Catalytic films; TiO₂; Azo dyes; AO7.

Índice

1. Introdução	1
2. Revisão bibliográfica	3
2.1 Corantes	3
2.2 Fotocatálise	5
2.2.1 Via Fotocatalítica Direta	5
2.2.2 Via Fotocatalítica Indireta	6
2.2.3 Fatores que Influenciam a Fotocatálise	6
2.2.3.1 Concentração do Poluente	6
2.2.3.2 Quantidade de Catalisador	7
2.2.3.3 pH	7
2.2.3.4 Intensidade e Tempo de Radiação	7
2.3 Preparação dos Filmes de TiO_2	7
2.4 Princípios da Electrólise	9
2.5 Princípios da Fotólise	9
3. Parte experimental	11
3.1 Técnicas e Métodos	11
3.1.1 Técnicas de Caracterização Estrutural e Morfológica dos Filmes	11
3.1.2 Técnicas Usadas na Monitorização dos Ensaios de Eletrodegradação	14
3.2 Reagentes, Materiais e Equipamento	15
3.3 Preparação dos Eléttodos em Estudo	20
3.4 Ensaios de Eletrodegradação	20
4 - Discussão dos Resultados	21
4.1 Eléttodo de Ti/TiO_2	21
4.1.1 Caracterização Estrutural e Morfológica dos Filmes	21
4.1.2 Ensaios de Degradação	23
4.2 Eléttodo de Ti/Pt/TiO_2	27
4.2.1 Caracterização Estrutural e Morfológica dos Filmes	28
4.2.2 Ensaios de Degradação	29
5 - Conclusões e Perspetivas Futuras	33
Bibliografia	35

Lista de Figuras

Figura 1 - Esquema de um fotorreactor.

Figura 2 - Mecanismo de formação do par eletrão-lacuna num semiconductor de TiO_2 com a presença de um poluente (AO7).

Figura 3 - Esquema de funcionamento do DC Magnetron Sputtering.

Figura 4 - Difração de Raios X.

Figura 5 - Doseador Socorex Calibrex 520.

Figura 6 - Vórtex VWR VV3.

Figura 7 - Digestor Merck Spectroquant TR420.

Figura 8 - Titulador automático Metrohm 876 Dosimat Plus.

Figura 9 - Shimadzu TOC- V_{csh} .

Figura 10 - Espectrofotómetro UV-Visível de feixe duplo da Shimadzu UV-1800.

Figura 11 - DRX dos diferentes materiais de ânodo: Ti - substrato de titânio; Ti (tt) - substrato de titânio com tratamento térmico a 400 °C; Ti/ TiO_2 (tt) - filme de TiO_2 preparado por DC reactive magnetron sputtering em substrato de titânio sujeito a tratamento térmico a 400 °C. (Fases: A - Anatase; R - Rutilo; Ti - Titânio).

Figura 12 - Imagens de MEV dos filmes de Ti/ TiO_2 (TT) depositados por DC reactive magnetron sputtering em substratos de titânio após tratamento térmico com diferentes ampliações: a) x1000; b) x20000

Figura 13 - Estrutura molecular e espectro de absorção de UV-Vis do corante azo AO7.

Figura 14 - Variação no tempo da remoção de absorvência relativa, medida a dois comprimentos de onda diferentes (a) a d) , e a remoção de CQO relativa (e), f) para os ensaios de eletrodegradação de soluções de AO7 50 mg L^{-1} , realizados a duas densidades de corrente diferentes (0,1 mA cm^{-2} - a), c) e e); 0,25 mA cm^{-2} - b), d) e f)), utilizando três materiais diferentes: ânodo de Ti, Ti (tt) e Ti/ TiO_2 (tt).

Figura 15 - Variação no tempo da remoção de absorvência relativa, medida a dois comprimentos de onda diferentes (a) a d) , de remoção de CQO relativa (e), e da variação de remoção de CQO absoluta com a carga elétrica aplicada (f) para os ensaios de eletrodegradação de soluções do AO7, realizados a duas densidades de corrente diferentes (0,1 mA cm^{-2} : a), c), e e) f, 0,25 mA cm^{-2} : b), d), e) e f)), com três concentrações diferentes de AO7 (5, 12,5 e 50 mg L^{-1}), usando Ti/ TiO_2 (tt) como material de ânodo. Diagramas inseridos- remoções absolutas de Abs a), b) - 229 nm; c), d) - 484 nm), de CQO (e) para os ensaios, cujos resultados são apresentados nos respetivos gráficos.

Figura 16 - Difractograma do TiO_2 depositado por DC Reactive Magnetron Sputtering em substrato de Ti/Pt sujeito a tratamento térmico a 400 °C. (Fases: A - Anatase; Ti - Titânio; Pt - Platina)

Figura 17 - Imagens de MEV dos filmes de TiO_2 depositados por DC reactive magnetron sputtering em substratos de titânio platinizados e sujeitos a tratamento térmico com ampliação de x1000, x4000 e x20000.

Figura 18 - Variação no tempo da remoção de absorvência relativa, medida a dois comprimentos de onda diferentes (a) a d)), de remoção de CQO relativa (e)), e variação de remoção de CQO relativa com a carga elétrica aplicada (f)) para os ensaios de eletrodegradação de soluções do AO7, realizados a duas densidades de corrente diferentes ($0,1 \text{ mA cm}^{-2}$: a, c, e e; $0,25 \text{ mA cm}^{-2}$: b, d e f), para a concentração de AO7 50 mg L^{-1} , usando vários eletrodos como material de ânodo.

Figura 19 - Variação no tempo da remoção de absorvência relativa, medida a dois comprimentos de onda diferentes (a) e b)), de remoção de CQO relativa (c)) e variação de remoção de CQO absoluta com a carga elétrica aplicada (f)) para os ensaios de eletrodegradação de soluções do AO7 realizados a três densidades de corrente diferentes, para a concentração de AO7 de 50 mg L^{-1} , usando Ti/Pt/ TiO_2 como material de ânodo.

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Classificação dos corantes com base na sua estrutura molecular [24-49].

Tabela 2 - Exemplos de vários tipos de corantes azo [51-54]

Tabela 3 - Características do corante AO7.

Tabela 4 - Características dos reagentes utilizados no trabalho experimental.

Lista de Acrónimos

Abs	Absorvência
AO7	Acid Orange 7
COT	Carbono Orgânico Total
CQO	Carência Química de Oxigénio
DRX	Difração de Raios X
MEV	Microscópio Electrónico de Varrimento
ppm	Partes por milhão
Pt	Platina
TiO ₂	Dióxido de Titânio
Ti/Pt/TiO ₂	Titânio Platinizado dopado com Dióxido de Titânio
Ti/TiO ₂	Titânio Dopado com Dióxido de Titânio
Tt	Tratamento Térmico
UV	Ultra Violeta
UV-Vis	Ultravioleta-Visível

1. Introdução

Embora a revolução industrial tenha surgido no século XVIII, na maioria do globo terrestre só se generalizou nos séculos XX/XXI. Esta revolução, em conjunto com um aumento exponencial da população mundial provocou um aumento desgovernado na poluição dos nossos recursos naturais, entre eles a água potável, que se tem vindo a tornar escassa em várias zonas do planeta. Em busca de uma solução para este problema, foram surgindo novos métodos para a utilização de águas pluviais [1] e também a busca de novas técnicas que permitam o tratamento de águas residuais com baixo custo e alta eficiência associados [2-3].

Os métodos de tratamento de efluentes adquiriram uma importância fulcral. A constante produção e descarga de efluentes industriais com compostos orgânicos como os corantes e sem tratamentos eficientes, tem levado a uma grave contaminação dos solos e afluentes fluviais um pouco por todo o mundo. Cerca de 20% dos corantes produzidos nos processos industriais são libertados para o ambiente através de efluentes têxteis [4-6]. A degradação de corantes orgânicos, ainda nos efluentes, através de processos como a oxidação, hidrólise, fotólise e outros processos químicos pode produzir metabolitos tóxicos que podem provocar efeitos nefastos na saúde de animais e humanos [7-11].

Dentro da categoria dos corantes, encontra-se a subdivisão dos corantes azo (à qual pertence o Acid Orange 7 (AO7)) que são usados frequentemente na indústria para o tingimento de tecidos. Desta forma espera-se que estes corantes sejam extremamente aderentes às fibras têxteis e resistentes às lavagens e à luz solar. No entanto, devia ser tido em conta, também, um fator muito importante, a sua biodegradabilidade e a facilidade da sua remoção dos efluentes têxteis [12,13].

Os métodos fotoquímicos e electroquímicos têm demonstrado uma grande eficiência na degradação destes poluentes. Têm sido realizados muitos estudos no desenvolvimento de materiais fotocatalíticos que possam degradar e remover estes poluentes dos efluentes industriais [14-18]. Um dos fotocatalizadores mais conhecido é o TiO_2 , que vem a ser alvo de estudos desde o ano de 1972 [19]. Em geral, tanto os métodos fotoquímicos como os eletroquímicos degradam os poluentes através de processos de oxidação, recorrendo ao uso de luz UV ou de passagem de corrente, respetivamente.

Assim sendo, este trabalho baseia-se na aplicação de filmes de óxido de titânio na degradação do AO7, através de oxidação anódica em que o eletrodo de TiO_2 funciona como ânodo.

Esta dissertação está organizada por capítulos, onde no capítulo 2 se apresenta uma revisão bibliográfica, sendo abordados os efeitos dos corantes no meio ambiente, alguns conceitos sobre os processos fotocatalíticos e eletroquímicos no geral e, por fim, uma revisão sobre o efeito catalítico do TiO_2 . No capítulo 3, estão descritos os métodos aplicados e o material utilizado para levar a cabo este trabalho, sendo os resultados obtidos apresentados e discutidos no capítulo 4. Por fim, no capítulo 5 serão expostas as conclusões obtidas durante a realização deste trabalho.

2. Revisão Bibliográfica

Desde o início da civilização que o ser humano está em evolução constante, e as barreiras quebradas para esta evolução, na maioria dos casos deixaram legados muito pesados para o nosso meio ambiente. Um exemplo de avanço e evolução da civilização é a revolução industrial e o seu constante desenvolvimento, que nos trouxe um severo agravamento da poluição ambiental.


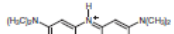
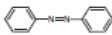
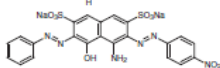

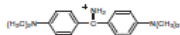

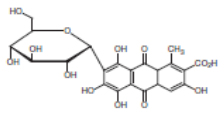
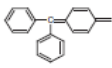
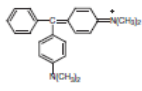

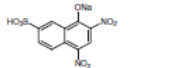

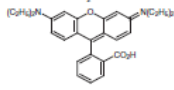
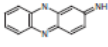
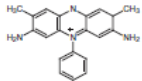
Assim, tornou-se imperativo que novos métodos, cada vez mais eficazes e também menos dispendiosos, fossem sistematicamente estudados no sentido de diminuir o impacto ambiental causado por esta poluição em massa. No centro desta temática encontram-se os efluentes industriais, carregados de matéria orgânica e de poluentes persistentes, sendo exemplo os corantes.

2.1 Corantes

Os corantes podem ser de origem natural ou sintética. Atualmente a maioria dos corantes usados pela indústria é de origem sintética, pelo que uma importante parcela dos efluentes industriais descarregados em abundância por muitas indústrias transformadoras contém este tipo de corantes [20]. Sob condições anaeróbias, os efluentes corados degradados, descolorando e dando origem a compostos potencialmente cancerígenos [21,22]. Estas condições anaeróbias devem-se, muitas vezes, ao facto dos efluentes corados bloquearem a passagem da luz solar, bem com impedirem a oxigenação do meio [23].

Os corantes podem ser classificados com base na sua estrutura, na sua origem, na cor e no método de aplicação. A Tabela 1 sumariza as várias classes de corantes que podem ser consideradas no que diz respeito à sua estrutura [24].

Tabela 1 - Classificação dos corantes com base na sua estrutura molecular [24-49].

Class	Structure	Representative dye	Structure
Acridine		Acridine O	
Azo		Amido B	
Diarylmethane		Auramine O	
Anthraquinone		Carmine	
Triarylmethane		Malachite green	
Nitro		Naphthol	
Xanthene		Rhodamine B	
Quinone-imine		Safranin O	

Das classes apresentadas, os corantes azo são o grupo mais representativo, englobando cerca de 60-70% dos corantes de origem sintética [25]. O seu sistema cromóforo consiste em grupos azo ($-N=N-$) associados a sistemas aromáticos e grupos auxocromos ($-OH$, $-SO_3$, etc). Em suma, são compostos químicos que ostentam o grupo funcional $R-N=N-R'$ em que R e R' são grupos ariilo. Devido à deslocação do eletrão através do grupo azo, este tipo de corantes possui cores vivas, que dependem da extensão da conjugação do sistema cromóforo. Dependendo do número de grupos azo, podem ter a designação de mono, di e triazo como se pode observar na tabela 2 [26-29].

É estimado que por ano sejam descarregadas cerca de 50 mil toneladas de corantes provenientes de indústrias de produção de corantes e de tingimento têxtil, sendo este tipo de efluentes dos mais volumosos e mais complexos, o que os torna nos mais poluentes do sector industrial [26-29].

Tabela 5 - Exemplos de vários tipos de corantes azo [26]

Class	Representative dye	Structure
Monoazo	Orange II	
Diazo	Congo Red	
Triazo	Direct Blue 71	

Para a degradação dos poluentes existem dois tipos de métodos, os biológicos e os físico-químicos sendo os primeiros, considerados os mais económicos [30-32]. No entanto, nem sempre são os mais eficazes, porque nem todos os corantes têm a mesma resposta perante estes tratamentos. A sua solubilidade e as características para a bio eliminação têm um papel fundamental, pois podem provocar a sua precipitação, ficarem retidos na biomassa ou então virem a dar uma tonalidade e toxicidade indesejadas ao efluente. Nestes casos, torna-se necessário aplicar tratamentos terciários que irão eliminar a quase totalidade da restante matéria orgânica.

A aplicação de técnicas eletroquímicas como tratamento terciário para remoção de cor e matéria orgânica têm sido alvo de grande atenção, uma vez que utilizam o eletrão como reagente principal, requerendo apenas a presença de um eletrólito suporte, que geralmente já existe no efluente a ser tratado, mas nem sempre na quantidade suficiente. A descoloração pode se efetuada através de eletro-oxidação ou eletrocoagulação, formando alguns produtos aromáticos e alifáticos que poderão ser mineralizados seguidamente [33-36]. Outra técnica que pode ser usada, para além da eletroquímica, é a fotocatalise.

2.2 Fotocatálise

A degradação de poluentes orgânicos através da utilização da fotocatálise, tem-se mostrado bastante promissora. É mais efetiva do que outras técnicas, como a adsorção, sendo menos dispendiosa porque os semicondutores são economicamente acessíveis, e consegue mineralizar facilmente uma larga gama de compostos orgânicos [37-39]. Na figura 1 é possível observar-se o esquema de um fotorreactor.

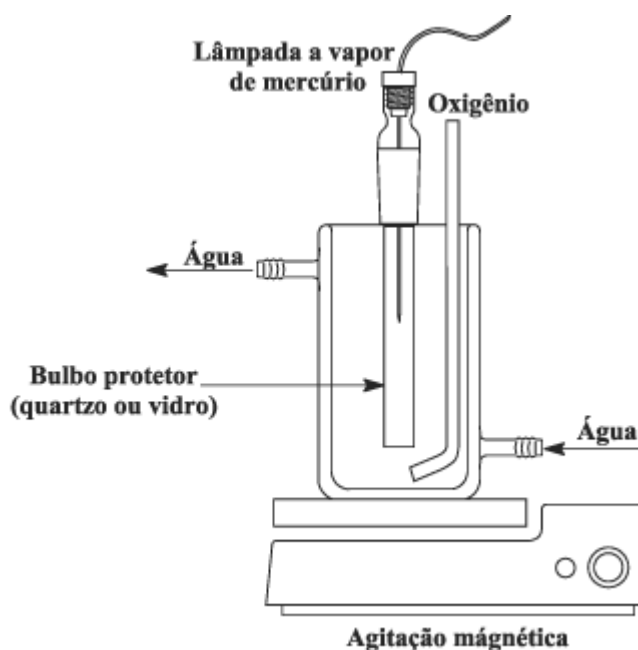


Figura 4 - Esquema de um fotorreactor (<http://www.quimica.ufpr.br/tecnotrater/fotocatalise.htm>).

A fotocatálise pode ser dividida em dois tipos de mecanismos diferentes, a via fotocatalítica direta e a via fotocatalítica indireta.

2.2.1 Via Fotocatalítica Direta

A via fotocatalítica direta pode ser efetuada segundo dois mecanismos, a fotocatálise heterogênea e a fotocatálise homogênea, sendo, em seguida, abordados os dois mecanismos.

Ao longo dos últimos anos, a fotocatálise heterogênea usando semicondutores de TiO_2 tem sido amplamente estudada para o tratamento de águas e de águas residuais [40-43]. Quando um fóton de energia igual ou superior à energia de ionização do TiO_2 atinge a superfície do catalisador, os elétrons livres ficam fotoexcitados ocupando a banda de condução vazia (Figura 2). Esta excitação deixa uma camada de valência não preenchida, formando assim o par elétron-lacuna ($e^- - h^+$), através de reações redox [44].

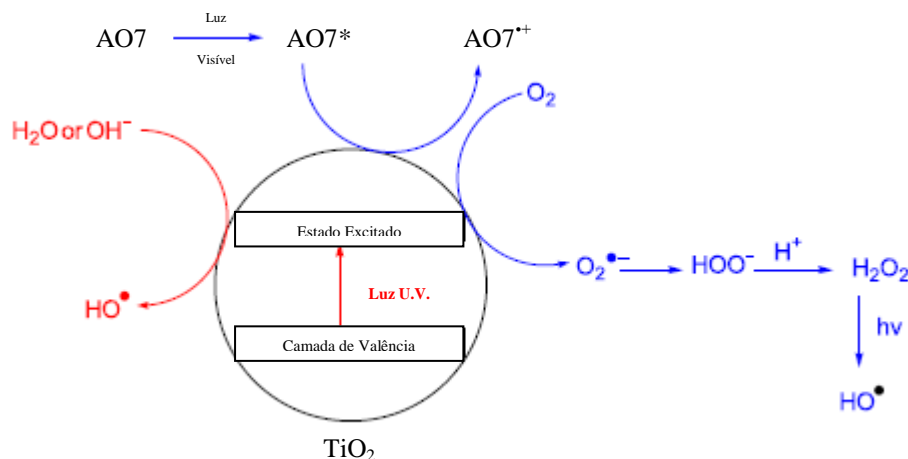


Figura 5 - - Mecanismo de formação do par elétron-lacuna num semicondutor de TiO_2 com a presença de um poluente (AO7) [45].

No processo da catálise homogênea Fenton, não está envolvida nenhuma radiação luminosa e trata-se de uma técnica amplamente utilizada devido à sua capacidade de degradar grandes quantidades de compostos orgânicos na presença de grandes concentrações salinas [46,47]. Esta técnica tem sido alvo de grandes estudos para a degradação de poluentes orgânicos, no sentido da compreensão do seu modo de atuação.

2.2.2 Via Fotocatalítica Indireta

Neste processo, as lacunas provenientes dos pares elétron-lacuna interagem com moléculas de água, levando à formação de radicais hidroxila HO^\bullet e iões H^+ . Estes radicais podem associar-se a moléculas de água para formar peróxido de hidrogénio, H_2O_2 , ou então oxidar o corante, produzindo intermediários e produtos finais, ou ainda, os elétrons podem associar-se ao oxigénio molecular, formando radicais superóxido HO_2^\bullet , que serão responsáveis pela oxidação do poluente, produzindo intermediários e produtos finais [48].

2.2.3 Fatores que influenciam a Fotocatálise

A eficiência deste processo está dependente de muitos fatores que podem influenciar os resultados de forma positiva ou negativa. Em seguida são apresentados alguns desses fatores.

2.2.3.1 Concentração do poluente

A quantidade de poluente adsorvido à superfície do fotocatalisador é de extrema importância, uma vez que só esta parcela irá contribuir para o processo e não o que se encontra no seio da solução [49]. Esta adsorção depende da concentração inicial de poluente, e, de uma maneira geral, à medida que a concentração inicial de poluente aumenta, a eficiência da degradação diminui [49-53], uma vez que quanto mais matéria orgânica for adsorvida, menos fótons conseguirão atingir a superfície do catalisador e formar os radicais necessários para que ocorra a degradação do poluente [49].

2.2.3.2 Quantidade de Catalisador

Como a eficiência de degradação depende da formação de radicais e estes dependem da quantidade de sítios ativos disponíveis para os formarem, é de prever que se a quantidade de catalisador aumentar, a eficiência de degradação também aumente. No entanto quando a quantidade de catalisador em suspensão ultrapassa um certo valor, a radiação chega ao catalisador com menor intensidade e a eficiência do processo sofre uma diminuição [54,55]. Para ultrapassar este problema, convém utilizar catalisadores com área específica elevada.

2.2.3.3 pH

A eficiência de degradação também depende do pH da solução, que pode alterar as cargas à superfície das partículas de TiO_2 e os potenciais das reações catalíticas, resultando numa alteração na adsorção do corante. A pH ácido haverá menor disponibilidade de radicais hidroxilo, o que fará prever uma diminuição na eficiência de degradação [56-59].

2.2.3.4 Intensidade e tempo de irradiação

Para grandes intensidades de luz, a taxa de degradação não depende da intensidade, sendo controlada por processos de difusão. A baixas intensidades, os processos de formação eletrão-lacuna são predominantes e os de recombinação são quase inexistentes. Mas por outro lado, quando se aumenta a intensidade, estas duas reações vão competir entre si, baixando a taxa de degradação. Esta taxa também diminui com o aumento do tempo de irradiação, porque a reação é de pseudo primeira ordem e também pode ocorrer competição pela degradação por parte dos reagentes e dos subprodutos [60-64].

2.3 Preparação de filmes de TiO_2

Os semicondutores de TiO_2 podem ser preparados na forma de pó, de pasta, ou como filmes. Esta última configuração é vantajosa uma vez que resolve problemas importantes, tais como a necessidade de passos de separação/filtração, o uso problemático em sistemas de fluxo contínuo e a agregação de partículas. As investigações sobre fotocatalise heterogénea têm sido orientadas para a imobilização do fotocatalisador em forma de filme.

Podem ser usadas várias técnicas para preparar películas de TiO_2 [65-70], tais como o método de sol-gel ou de anodização, utilizando uma fase líquida que é evaporada, técnicas de feixe de iões, a deposição química de vapor e DC ou RF reactive magnetron sputtering (figura 3). O método de pulverização apresenta diversas vantagens, em especial porque a estrutura e as propriedades dos filmes pulverizados de TiO_2 podem ser modificados alterando a pressão do sistema, a pressão parcial de oxigénio, a potência de sputtering, a temperatura do substrato e outros parâmetros de deposição [71,72].

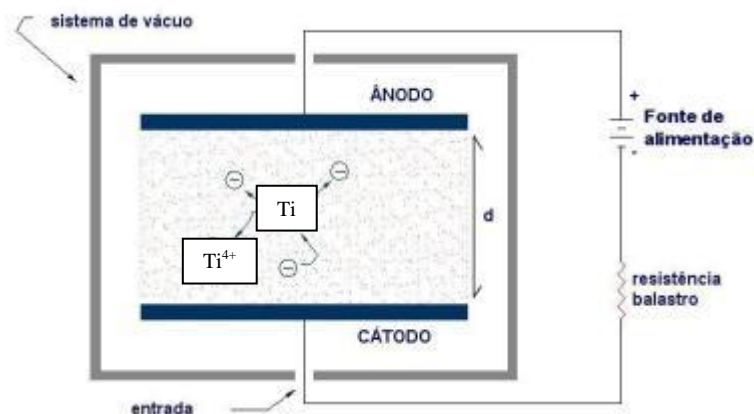


Figura 6 - Esquema de funcionamento do DC Magnetron Sputtering (http://clientes.netvisao.pt/pmariado/Vacuo_plasma.htm#_Toc513264867).

Recentemente, tem sido demonstrado em estudos sistemáticos, a influência da pressão parcial de O_2 sobre o crescimento de filmes nanoestruturados de TiO_2 na fase anatase, preparados por DC Reactive Magnetron Sputtering em trabalhos realizados por S. Serio e colaboradores. A pressão parcial de oxigênio e a potência de sputtering são dois fatores chave sobre as propriedades estruturais, morfológicas e óticas dos filmes de TiO_2 [73,75]. Por esta razão, é crucial caracterizar as suas propriedades de acordo com os parâmetros de deposição. Neste contexto, foi efetuado um estudo sobre a influência da cristalinidade e a orientação preferida do crescimento dos cristais, sobre as propriedades catalíticas de películas de TiO_2 , preparadas por DC reactive magnetron sputtering. A atividade fotocatalítica das películas nanocristalinas de TiO_2 foi testada na descoloração de soluções aquosas de rodamina 6G (Rh6G) [76]. Verificou-se que a atividade fotocatalítica mais elevada foi atingida com o filme com a orientação preferencial de crescimento do cristal na direção do plano (101) e mostrando uma fase rutilo vestigial numa fase anatase predominante.

Por outro lado, o TiO_2 imobilizado em filmes permite também a sua utilização no domínio da eletroquímica ambiental, como eletrocatalisador, com ou sem processo de fotocatalise, para a eletrólise de poluentes orgânicos e inorgânicos, quer como cátodo ou como ânodo, na eletro-redução ou na eletrooxidação desses compostos [77-85]. O mecanismo da oxidação anódica de moléculas orgânicas é mediada por OH^\bullet e a degradação dos compostos orgânicos pode ocorrer através de combustão ou a conversão completa. Neste último caso, se os subprodutos resultantes forem mais biodegradáveis do que os compostos originais, isto pode corresponder a um processo bem-sucedido. De qualquer forma, para utilizar a película de TiO_2 como eléctrodo, é importante tê-la depositada sobre um substrato condutor.

Estudos realizados com corrente e radiação demonstraram que a aplicação de um potencial positivo de polarização, para o eléctrodo de TiO_2 , melhora a separação de eletrões e lacunas fotogeradas e também suprime a sua recombinação, conduzindo a uma maior eficiência de degradação do poluente [86].

Em alguns trabalhos com o TiO_2 como catalisador, sob a forma de pó, foi realizada uma deposição de Pt em TiO_2 [87-89]. Foi possível concluir que, com tempos de deposição de

Pt curtos o catalisador atinge altos níveis de conversão e alta seletividade para o acetaldeído; no entanto, com tempos de deposição de Pt mais longos apresentaram maior seletividade, mas a conversão de etanol foi inferior [90].

O titânio é um substrato utilizado para óxidos de elétrodos metálicos. No entanto, em alguns casos, nomeadamente em elétrodos de óxido de estanho uma camada de passivação é desenvolvida entre o substrato e o óxido, durante a aplicação, como ânodo na degradação do poluente. Essa camada reduz drasticamente o tempo de vida dos elétrodos. A fim de superar este problema e para aumentar significativamente a vida útil do eletrodo, uma camada intermédia de um outro material pode ser introduzida. A platina é um material possível, que pode evitar a passivação dos elétrodos e permitir o aumento do seu tempo de vida [91].

2.4 Princípios da Eletrólise

A eletrólise é um processo que utiliza corrente elétrica para promover alterações químicas. A sua aplicação mais conhecida é a decomposição da água nos seus componentes, O_2 e H_2 , embora este processo eletroquímico também possa ser aplicado para decompor outros compostos como os poluentes orgânicos.

Para que este processo ocorra é necessário que existam iões na solução, uma vez que sem eles não existirá passagem de corrente. Então será necessária a adição de um eletrólito à solução (normalmente um sal, dado que estas substâncias em meio aquoso têm a capacidade de se dissociar totalmente nos seus iões), para garantir que existem iões livres no seio da solução, para que possa haver condução de corrente.

A concentração do eletrólito na solução desempenha um papel fundamental no processo da eletrólise, uma vez que se a concentração for muito baixa não irá existir quantidade suficiente de iões em solução, não havendo um completo aproveitamento da corrente elétrica e baixando a sua eficiência. Por outro lado se a concentração de sal for muito elevada ele pode precipitar, dissipando alguma da corrente elétrica imposta no sistema e baixando a sua eficiência.

2.5 Princípios da fotólise

A decomposição ou dissociação de compostos químicos através da irradiação de luz visível ou UV denomina-se por Fotólise. As reações fotolíticas envolvem na maioria dos casos radicais livres, começando por ocorrer uma fissão homolítica da ligação química, tornando possível a ligação aos radicais e a consequente degradação.

Este processo está habitualmente acoplado a um catalisador, em pó ou na forma de filme, e quando existe uma diferença de potencial associada, o processo é chamado de fotoeletrocatalise, tornando-se, em princípio, mais eficiente a degradação. Isto deve-se ao facto referido acima da fotólise proporcionar a formação de radicais hidróxilo que, como também já foi visto, vão catalisar a degradação do poluente [92,93].

3. Parte Experimental

3.1-Técnicas e métodos

No decorrer do trabalho, desenvolvido na UBI, foram usados dois conjuntos de técnicas diferentes: técnicas de caracterização dos filmes a usar como ânodos; e métodos para a implementação e a monitorização dos ensaios de eletrodegradação.

3.1.1 - Técnicas de caracterização estrutural e morfológica dos filmes

Difração de raios-X

Uma das técnicas de caracterização mais importante de um material cristalino é a difração de raios X (DRX).

A aplicação da teoria de difração à caracterização estrutural dos cristais advém do facto da radiação X ter comprimentos de onda semelhantes aos das distâncias interplanares dos cristais e baseia-se na lei de Bragg.

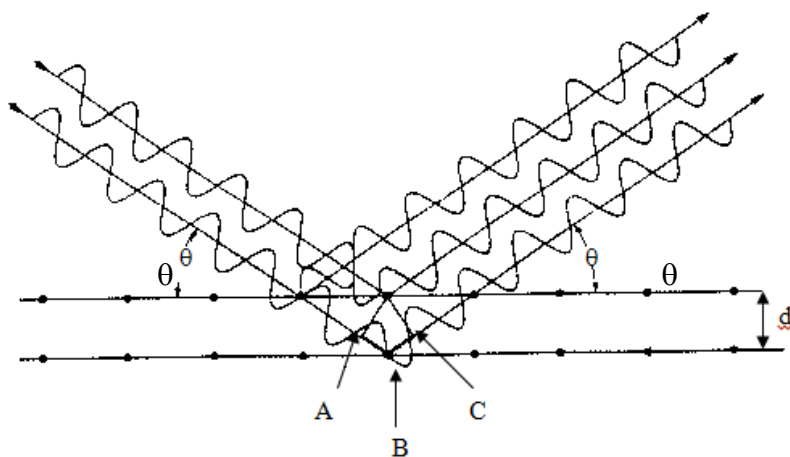


Figura 4 - Difração de Raios X.

Quando dois feixes de raios X são refletidos por planos adjacentes, através de um cristal podem encontrar-se ou não em fase. Na Figura 4, o feixe refletido pelo segundo plano, percorre uma distância extra ABC comparativamente ao feixe refletido pelo primeiro plano e, para que se encontrem em fase, a distância ABC deverá ser igual a um número inteiro de comprimentos de onda (Lei de Bragg - Eq. 1).

$$2 d \sin\theta = n \lambda \quad (1)$$

Os resultados relativos à difração de raios X que identificam um cristal são as distâncias interplanares, d , referentes às linhas de difração e as respectivas intensidades, I . Para o mesmo cristal, os valores de d deverão ser reprodutíveis de amostra para amostra, enquanto os valores de I são menos reprodutíveis, sendo geralmente expressos em percentagem, relativamente à linha mais intensa.

Usando a mesma radiação X, podemos dizer que a cada distância interplanar d corresponde um ângulo. Assim as linhas de difração que aparecem no difratograma para um dado ângulo de incidência, no qual é verificada a lei de Bragg, correspondem a uma distância interplanar de um dado plano cristalográfico. O tipo de difratograma de um cristal é condicionado pela sua estrutura cristalina, ou seja, as posições dos ângulos correspondentes às linhas de difração são dependentes da forma e da dimensão da unidade de malha; as intensidades relativas das linhas são um reflexo do arranjo e do tipo dos átomos na unidade de malha.

Uma das formas de identificação de um cristal é por análise comparativa. A partir de 1941, a American Society for Testing Materials (A.S.T.M.) publicou um elevado número de radiogramas correspondentes a substâncias padrão, trabalho este que, desde 1969 tem vindo a ser continuado pelo Joint Committee on Powder Diffraction Standards (J.C.P.D.S.) [4] com a cooperação de outras sociedades.

Assim, a identificação da(s) fase(s) cristalina(s) presentes numa amostra pode ser feita por comparação dos difratogramas experimentais com os catalogados nestes ficheiros.

Através dos difratogramas pode-se ainda estimar a dimensão média dos cristalitos, usando a equação de Scherrer (Eq. 2):

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

em que, d é o diâmetro médio das partículas, k é a constante de proporcionalidade que depende da forma das partículas, assumida como (0,9), λ é o comprimento de onda da radiação do Cu ($1,5406 \text{ \AA}$) e β é a largura a meia altura do pico (FWHM).

Muitas vezes usa-se para o cálculo o pico mais intenso de cada fase. Para fazer o cálculo converte-se FWHM de graus para radianos e o θ de graus para radianos. A dimensão dos cristalitos terá as unidades de λ .

Microscopia Eletrónica de Varrimento

A Microscopia Eletrónica de Varrimento (MEV) permite a caracterização morfológica dos materiais.

A análise das amostras por MEV é geralmente realizada em condições de alto vácuo, $P \approx 10^{-4}$ Pa, e requer que, nas condições de observação (interação do feixe eletrónico com a amostra), a amostra mantenha a estabilidade física e química. Usando o microscópio eletrónico de varrimento, faz-se o varrimento da superfície da amostra por um feixe eletrónico finamente focado, que incide ponto a ponto na amostra. Obtém-se uma imagem no monitor, correspondente ao sinal emitido pelo detetor para cada ponto analisado.

A emissão de eletrões secundários ou eletrões de baixa energia (< 50 eV) dá-nos resultados superficiais de algumas dezenas de nanómetros, referentes à espessura da amostra a analisar, dando origem a uma imagem com um forte contraste topográfico, visualizando-se bem o relevo da amostra.

A análise por eletrões retrodifundidos, de energia superior aos eletrões secundários, corresponde a um resultado relativo a uma camada mais profunda da amostra (centenas de nanómetros). A resolução das imagens depende essencialmente da energia do feixe incidente e do número atómico médio local do material.

3.1.2 - Técnicas usadas na monitorização dos ensaios de eletrodegradação

Análise espectrofotométrica na zona do UV-Visível

Os espectros de absorção foram obtidos na zona do UV-Visível, entre os 200 nm e os 700 nm, utilizando células de quartzo com um percurso ótico de 1 cm e uma diluição de 1:2. Esta análise consiste na irradiação da amostra com radiações de comprimentos de onda diferentes e, conseqüentemente, com energias que também diferem. Quando esta energia é igual à diferença energética entre o estado fundamental e o estado excitado, os eletrões no estado fundamental passam para o estado excitado e a radiação é absorvida. No caso do corante em estudo, o A07, possui uma ligação azo ($-N=N-$) que absorve caracteristicamente entre os 480 nm e os 500 nm, e é através da comparação da intensidade desta banda que se consegue monitorizar se a degradação do corante está a ser executada com eficiência.

Carência Química de Oxigénio

A Carência Química de Oxigénio (CQO) é usada como uma medida do oxigénio equivalente à fração orgânica da amostra suscetível de ser oxidada por um oxidante químico forte. O método do refluxo com dicromato é preferível a outros que usem outros oxidantes, devido à sua maior capacidade de oxidação, aplicabilidade a uma grande variedade de amostras e facilidade de manipulação. A maioria dos compostos orgânicos é oxidada em 95 % a 100 % do valor teórico.

Este método baseia-se no facto de a maioria dos compostos orgânicos poderem ser oxidados por uma mistura de ácido crómico e sulfúrico, em ebulição. A amostra é refluxada numa solução fortemente ácida, com uma quantidade conhecida de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em excesso, na presença de um catalisador (Ag^+). Após a digestão, o dicromato de potássio reduzido é quantificado por titulação com sulfato de ferro amoniacal (FAS), e relacionado com o valor de CQO da amostra (6 mol de FAS, ou Fe^{2+}) equivalem a 1 mol de dicromato ou 1,5 mol de O_2) [94].

Determinação do Carbono Orgânico Total

O método utilizado para a determinação do carbono orgânico total (COT) é o que se encontra descrito no Standard Methods [119]. Neste método o carbono presente na amostra é convertido em CO_2 , que depois é quantificado por um detetor de infra-vermelhos.

3.2 - Reagentes, Material e Equipamento

Neste capítulo descrevem-se as características dos reagentes usados nos ensaios de degradação do corante AO7. Para além disso, faz-se também uma descrição da montagem experimental usada nos ensaios de degradação e do equipamento usado.

Reagentes

Nas tabelas 3 e 4 apresentam-se as principais características dos reagentes usados no desenvolvimento deste trabalho.

Tabela 6 - Características do corante AO7.

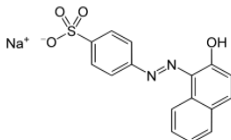
Nome	Acid Orange 7
Designação comum	AO7
Massa Molar	350,32 g/mol
Fórmula Molecular	$C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$
Estrutura Molecular	

Tabela 7 - Características dos reagentes utilizados no trabalho experimental.

Nome	Fórmula Molecular	Massa Molar g/mol	Pureza
Sulfato de Sódio Anidro	Na_2SO_4	142,04	
Ácido Sulfúrico	H_2SO_4	98,08	95-97%
Sulfato de Prata	Ag_2SO_4	311,79	98,5%
Sulfato de Mercúrio	$HgSO_4$	296,653	99%
Dicromato de Potássio	$K_2Cr_2O_7$	294,19	99
Sulfato Ferroso Amoniacal	$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot H_2O$	1722,3023	99
Fenantrolina Monohidratada	$C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$	198,22	99,5
Sulfato Ferroso heptahidratado	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	278,02 g/mol	99,5

Material e Equipamento

Na caracterização estrutural utilizou-se um difractômetro de póis Rigaku DMAXIII/C, que trabalha à temperatura ambiente, utilizando radiação Cu K ($\lambda = 0,15406$ nm) e operando a 30 kV/40 mA. Os difratogramas foram traçados no intervalo de 2θ , com incrementos de $2\theta = 0,02^\circ$ e aquisição de dados a cada 2 s/incremento.

Na caracterização morfológica dos filmes por microscopia eletrônica de varrimento utilizou-se um sistema Hitachi (S-2700)/Oxford (60-74) que opera a 20 kV.

Dado que as correntes usadas neste trabalho eram baixas e as fontes de alimentação existentes no laboratório não permitiam a sua aplicação usou-se um potenciostato/galvanostato Voltalab PGZ 301 com software Vm4. Assim usou-se um sistema de 3 elétrodos: o de trabalho que consistiu num dos ânodos estudados, o eletrodo secundário ou auxiliar que consistiu numa placa de aço inox com área mergulhada semelhante à do de trabalho e um eletrodo de referência o Ag/AgCl, KCl_{sat}.

O equipamento usado nas técnicas de monitorização dos ensaios será referido de seguida.

Nas determinações da CQO utilizou-se equipamento específico, nomeadamente:

- Doseador Socorex Calibrex 520 (Figura 5), para medir o ácido sulfúrico e o sulfato de prata.
- O vórtex VWR VV3, para homogeneizar as amostras (Figura 6).
- O digestor Merck Spectroquant TR 420 (Figura 7).
- O titulador automático Metrohm 876 Dosimat Plus (Figura 8).

Para as análises de Carbono Orgânico Total utilizou-se o equipamento de TOC da Shimadzu TOC-V_{csH} (Figura 9) e os espectros de absorção foram obtidos no espectrofotómetro UV-Visível de feixe duplo da Shimadzu UV-1800 (Figura 10).



Figura 5 - Doseador Socorex Calibrex 520.



Figura 6 - Vórtex VWR VV3.



Figura 7 - Digestor Merck Spectroquant TR420.



Figura 8 - Titulador automático Metrohm 876 Dosimat Plus.



Figura 9 - Shimadzu TOC-V_{csh}.



Figura 10 - Espectrofotômetro UV-Visível de feixe duplo da Shimadzu UV-1800.

3.3 Preparação dos eléctrodos em estudo

O eléctrodo platinizado (Ti/Pt/TiO₂) foi produzido em duas fases. Numa primeira fase, a platinização do substrato de Titânio foi realizada nos laboratórios do Departamento de Química da Universidade da Beira Interior por meio de uma redução eletroquímica de ácido cloroplatinico em platina metálica em meio ácido, enquanto que na segunda fase, a deposição do TiO₂ sobre o substrato platinizado foi realizada no Departamento de Física da Universidade Nova de Lisboa através da técnica de pulverização catódica utilizando o DC Reactive Magnetron Sputtering, a uma pressão total de 0,8 Pa e P_{O₂} a 10%. No final desta etapa submeteu-se o eléctrodo a um tratamento térmico durante 4 h a 400 °C de modo a que o TiO₂ passasse da forma amorfa para a cristalina. O eléctrodo de Ti/TiO₂ foi produzido usando a mesma técnica de Pulverização Catódica, sobre um substrato não platinizado, apenas diferindo na pressão parcial de O₂, que neste caso foi de 15%, tendo tido uma pressão de trabalho de 0,8 Pa e sendo sujeito a tratamento térmico durante 4 h a 400 °C.

3.4 Ensaios de eletrodegradação

Os ensaios de degradação do corante AO7, foram realizados com concentrações de corante de 50 mg L⁻¹, 25 mg L⁻¹, 12,5 mg L⁻¹ e 5 mg L⁻¹. Uma vez que seria imprescindível nos ensaios utilizar um eletrólito suporte para aumentar a condutividade da solução, adicionou-se Na₂SO₄, 5 g L⁻¹.

Usou-se 170 mL de amostra nos ensaios de 6 h e 200 mL nos de 24 h. Manteve-se a solução em agitação durante 6 h de ensaio, retirando-se amostras de 5 mL de hora a hora.

No início dos ensaios as soluções foram deixadas em agitação durante 1 h, ao fim da qual se retiraram 20 mL de solução. Este procedimento inicial teve como objetivo verificar se o corante era significativamente adsorvido à superfície do eléctrodo, promovendo a sua remoção da solução sem haver degradação. Como os espectros de UV/Vis se mantinham coincidentes após essa hora de agitação, sem aplicação de corrente, admitiu-se que a remoção do corante por adsorção era insignificante. Assim a contagem do tempo dos ensaios de eletrodegradação teve início ao fim dessa hora.

Estudou-se a degradação a diferentes densidades de corrente, 0,1 mA cm⁻² e 0,25 mA cm⁻² e 1,0 mA cm⁻² recorrendo-se a um potencióstato.

4. Discussão dos Resultados

4.1 Elétrodo de Ti/TiO₂

4.1.1 Caracterização estrutural e morfológica dos filmes

Uma vez que a análise de DRX dos filmes após deposição revelou uma natureza amorfa, as amostras foram sujeitas a um tratamento térmico de 400 °C durante 4 h, a fim de permitir que o TiO₂ se convertesse na forma cristalina. Um comportamento semelhante já havia sido descrito anteriormente para os filmes de TiO₂ depositados por DC reactive magnetron sputtering, mas em substratos de vidro [73-75]. A Figura 11 mostra o difratograma de raios X da película de TiO₂ depositada em substrato de titânio sujeita a tratamento térmico - Ti/TiO₂(tt). A análise do difratograma mostra uma mistura de fases de anatase e rutilo no filme de TiO₂ (para além dos picos típicos da fase anatase, aparece outro pico a 2θ= 27,5°, que corresponde ao plano (110) da fase rutilo do TiO₂ que é o plano mais estável da fase rutilo).

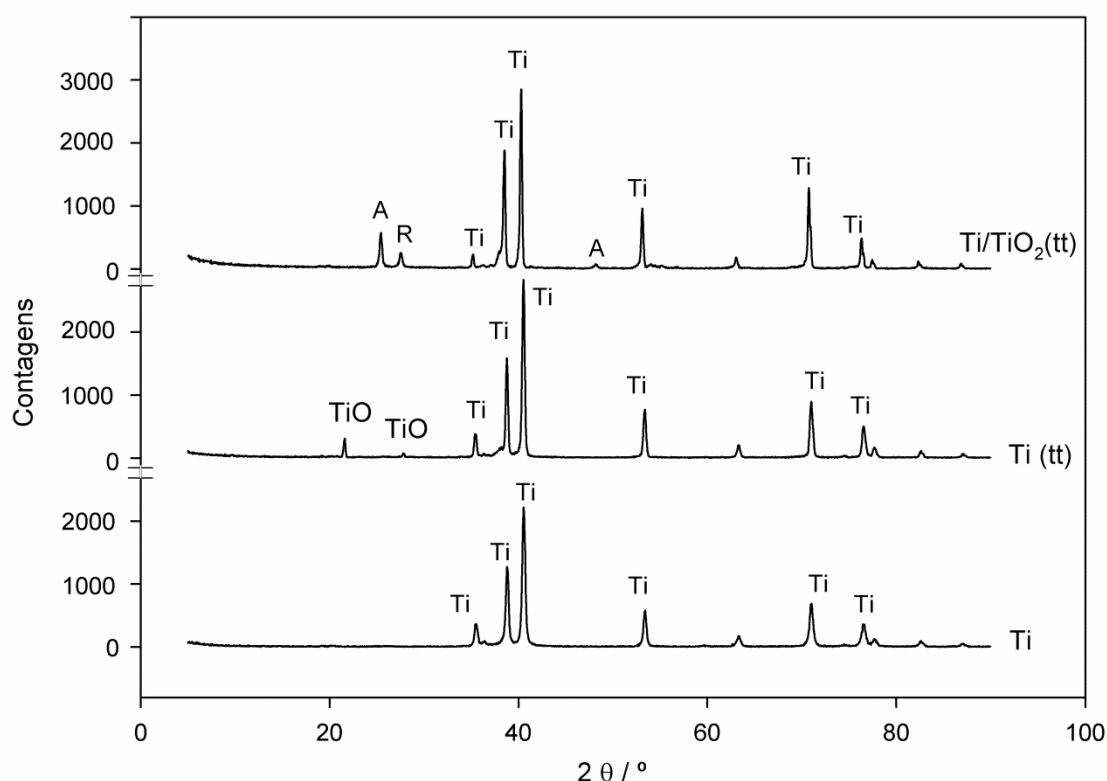


Figura 11 - DRX dos diferentes materiais de ânodo: Ti - substrato de titânio; Ti (tt) - substrato de titânio com tratamento térmico a 400 °C; Ti/TiO₂ (tt) - filme de TiO₂ preparado por DC reactive magnetron sputtering em substrato de titânio sujeito a tratamento térmico a 400 °C. (Fases: A - Anatase; R - Rutilo; Ti - Titânio).

A quantidade de TiO₂ na fase anatase foi avaliada a partir da intensidade dos picos de DRX, utilizando a seguinte equação (3):

$$W_A = \frac{1}{1 + 1.265 \times I_R / I_A} \quad (3)$$

onde W_A é a fração de massa de anatase, e $I_A(101)$ e $I_R(110)$ indicam as principais intensidades de pico de anatase e rutilo, respectivamente. As películas preparadas têm uma percentagem da fase anatase igual a 70. Este resultado é muito diferente do obtido num estudo prévio realizado por Sérgio et al. [73]. Nesse estudo, as películas de TiO_2 depositada sobre substratos de vidro a $P = 1000$ W e com 15% de O_2 (com os mesmos parâmetros de deposição) apresentam apenas a fase anatase com um crescimento preferencial da reflexão (004) [73].

Comparando ambos os estudos, pode-se concluir que os substratos de Ti parecem favorecer a formação de fase rutilo e, por conseguinte, a estrutura da película é influenciada pela natureza do substrato. Este estudo mostra, ainda, que a natureza do substrato é um fator-chave durante o processo de crescimento do filme.

Os picos observados na Figura 11 correspondentes à fase anatase do TiO_2 são concordantes com aqueles relatados para a fase anatase do TiO_2 no JCPDS ASTM no. 21-1272. O tamanho médio de grão (D) foi calculado a partir do pico $2\theta = 25,3$ e $27,3$ da fase anatase (101) e fase rutilo (110), usando a equação de Scherrer, respectivamente. No caso do grão da fase anatase o valor D foi de 49 nm e no da fase rutilo foi de 38 nm. Sob as mesmas condições, o tamanho estimado do grão em filmes de TiO_2 na fase anatase sobre substratos de vidro foi de 64 nm [73], o qual é maior do que o obtido no presente trabalho. Isto pode ser devido à inibição do crescimento do grão, como resultado da formação de fronteiras de fase entre a fase anatase nanocristalina e as fases rutilo, ou seja, a presença da fase rutilo bloqueia o crescimento de grãos na fase anatase. Isso resulta numa diminuição do tamanho médio dos cristais nas fases de anatase ou rutilo.

A Figura 12 mostra imagens de MEV dos filmes de TiO_2 depositados sobre o substrato de Ti por DC Reactive Magnetron Sputtering e tratados termicamente a $400^\circ C$. O filme apresenta um revestimento uniforme, com a camada externa ainda incompleta. O crescimento da película parece ser orientado de forma paralela, sendo a unidade de crescimento dos grânulos menor do que $1\ \mu m$ em tamanho. Analisando a imagem MEV com ampliação podem também observar-se aglomerados de grãos ou partículas distribuídos sobre a superfície do substrato com uma aparência de uma “flor a florescer”. Comparando estes resultados com os apresentados por películas de TiO_2 preparadas com as mesmas condições experimentais, mas sobre um substrato de vidro [73], embora também se tenha observado uma superfície com uma aparência de uma “flor a florescer”, existem outras características na morfologia dos filmes, nomeadamente o crescimento orientado paralelamente, revelando que o substrato Ti influencia fortemente a morfologia do filme de TiO_2 como consequência da sua influência sobre o mecanismo de crescimento.

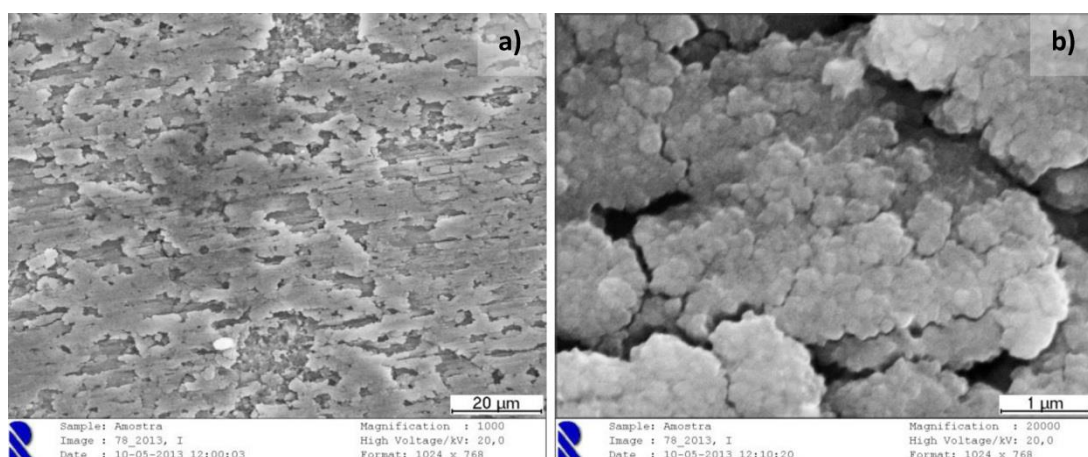


Figura 12 – Imagens de MEV dos filmes de Ti / TiO₂ (TT) depositados por DC reactive magnetron sputtering em substratos de titânio após tratamento térmico com diferentes ampliações: a) x1000; b) x20000

4.1.2 Ensaios de degradação

Os filmes de óxido de titânio (Ti/TiO₂(tt)) foram aplicados como ânodos na eletrodegradação de um composto modelo, o Acid Orange 7, Figura 13. Apresentam-se também resultados dos ensaios de eletrodegradação com o substrato (Ti) e o substrato após sofrer um tratamento térmico (Ti(tt)) semelhante ao dos filmes de TiO₂ (Ti/TiO₂(tt)). Estudou-se a influência da concentração inicial do corante azo AO7, assim como a densidade de corrente na eficiência de degradação do mesmo. Os ensaios de degradação foram seguidos por medidas de espectrofotometria de UV/Visível, medidas de CQO e COT. As medidas de COT embora tenham sido efetuadas não são apresentadas por não se terem verificado variações durante os ensaios.

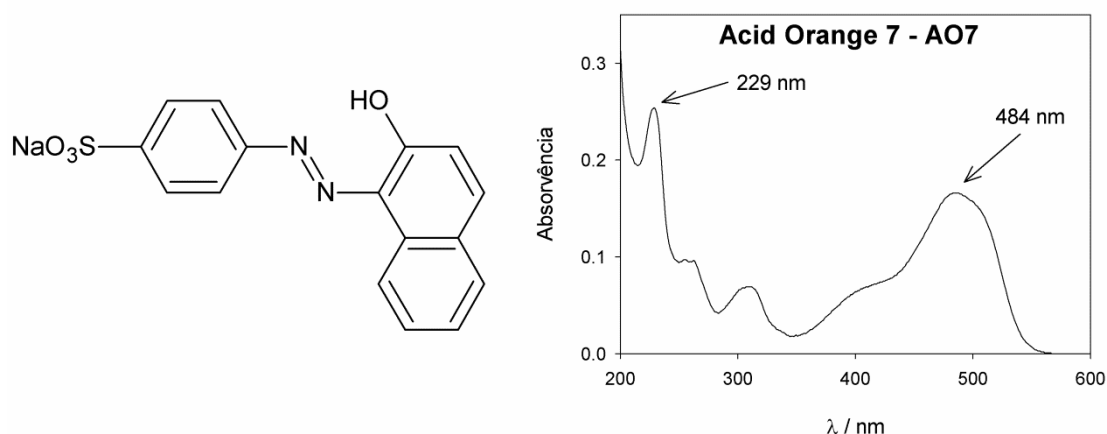


Figura 13 - Estrutura molecular e espectro de absorção de UV-Vis do corante azo AO7.

Influência do material de ânodo e da densidade de corrente

Os resultados obtidos na degradação de soluções contendo 50 mg L^{-1} de AO7 usando ânodos de Ti, Ti (tt) e Ti / TiO_2 (tt), a intensidades de corrente de $0,1$ e $0,25 \text{ mA cm}^{-2}$, são comparados na fig. 14 nas alíneas a) a d). As proporções entre a absorvência inicial e a absorvência das diferentes amostras recolhidas durante os ensaios são apresentados a 229 e a 484 nm. Estes comprimentos de onda, correspondentes aos máximos de absorção, são característicos da molécula AO7, sendo o primeiro devido aos anéis aromáticos e o segundo relacionado com a ligação azo (Figura 13).

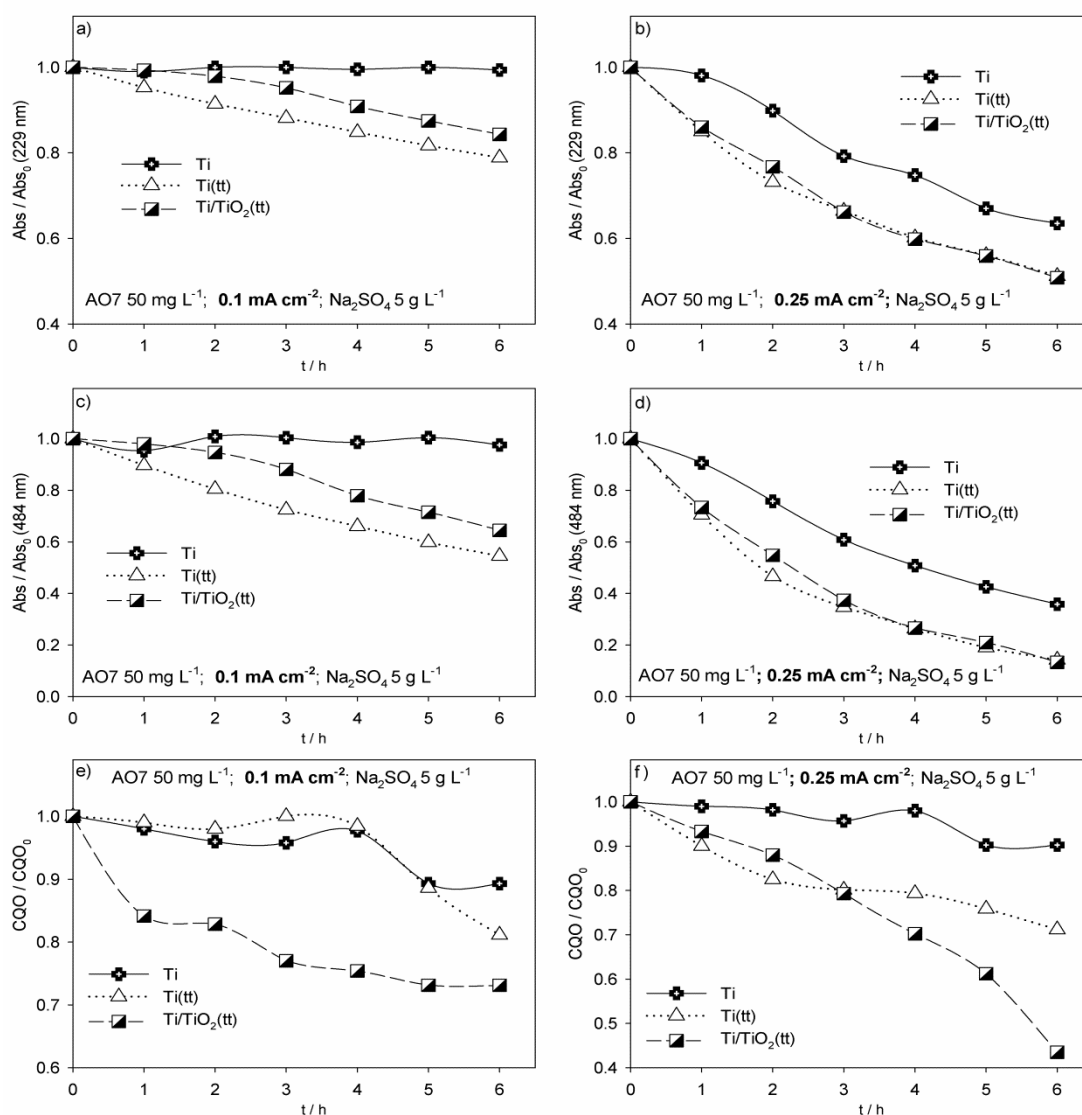


Figura 14 - Variação no tempo da remoção de absorvência relativa, medida a dois comprimentos de onda diferentes (a a d), e a remoção de CQO relativa (e, f) para os ensaios de eletrodegradação de soluções de AO7 50 mg L^{-1} , realizados a duas densidades de corrente diferentes ($0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ - a, c e e; $0,25 \text{ mA cm}^{-2}$ - b, d e f), utilizando três materiais diferentes: ânodo de Ti, Ti (tt) e Ti / TiO_2 (tt).

Para os três materiais testados como ânodo em ambas as densidades de corrente, a diminuição de absorvência é superior a 484 nm, mostrando que o mecanismo de degradação se inicia com a quebra da ligação azo e só depois é que os sistemas aromáticos são destruídos, com a abertura dos anéis aromáticos por oxidação, e a consequente diminuição da CQO (Figura 14, e) e f)). Para os ensaios realizados com menor densidade de corrente, os maiores decaimentos de absorvência foram obtidos com ânodos de Ti (tt) e as maiores remoções de CQO foram obtidas com o ânodo de Ti/TiO₂ (tt), mostrando que nestas condições experimentais este último ânodo é mais eficaz na oxidação completa dos produtos formados após a quebra da ligação azo e a abertura dos anéis aromáticos, isto é, os elétrons são principalmente utilizados para completar a oxidação da molécula de A07, em vez de serem utilizados na ruptura de mais ligações azo ou estruturas aromáticas de outras moléculas. Esta maior eficiência na oxidação/mineralização promovida pelo ânodo de Ti/TiO₂ (tt) deverá ser devida às suas propriedades catalíticas que mantêm os produtos da reação adsorvidos na superfície do ânodo, ou seja, na zona de reação eletroquímica, promovendo a sua quase completa ou mesmo a sua completa oxidação. Foi observado um comportamento semelhante para os ensaios com a maior densidade de corrente aplicada, embora os resultados dos espectros de absorvência de UV-Vis para os ensaios com ânodos de Ti(tt) e Ti/TiO₂(tt) sejam quase coincidentes. Esta correspondência entre os resultados da absorvência, em ambos os comprimentos de onda, e a diminuição na diferença dos resultados de remoção de CQO, deve estar relacionada com o aumento da importância da etapa de difusão, porque as moléculas de A07 chegam à zona de reação com fluxo semelhante em ambas as densidades de corrente. Uma vez que a concentração de A07 é igual, mas o fluxo de elétrons disponíveis para a reação de oxidação é superior a densidades de corrente mais altas, conduzindo a uma oxidação mais eficiente, a importância do efeito catalítico é reduzida. Embora, com o aumento da densidade de corrente, o passo de difusão se torne mais importante, o processo para ambas as densidades de corrente parece ser controlado pela densidade de corrente, uma vez que o seu aumento, claramente promove um aumento da taxa de degradação.

Os resultados de degradação mais baixos são apresentados pelo ânodo de Ti, o que já era esperado. No entanto, o comportamento do material parece melhorar com o tempo, principalmente a taxa de remoção de CQO, em particular para a densidade de corrente aplicada mais elevada, o que pode estar relacionado com um certo grau de oxidação que o Ti pode adquirir durante o ensaio de eletrodegradação, já que funciona como ânodo.

Num estudo de degradação eletrocatalítica do A07 realizado por Hou et al. [85] com um ânodo de TiO₂ preparado pela imobilização de filme de TiO₂ sobre fibras de carvão ativado, para se obter um TiO₂/ACF 3D, e em que são comparados os resultados com os de um filme de Ti/TiO₂ 2D, os autores observaram decréscimos da absorvência com o tempo superiores no

presente estudo. No entanto, a comparação é difícil, já que, nesse estudo, a carga elétrica aplicada é sob forma de potencial constante e não de densidade de corrente constante.

Influência da concentração de A07 e da densidade de corrente

Na Figura 15 apresentam-se os resultados obtidos nos ensaios de degradação do A07 realizados com o ânodo Ti/TiO₂(tt) a duas densidades de correntes diferentes e com três concentrações iniciais de A07 diferentes. No que se refere ao decaimento de absorvência, em ambos os comprimentos de onda observados, este aumenta com o aumento da densidade da corrente, sendo mais elevado para os valores lidos a 484 nm, pelas razões já apontadas anteriormente. No que diz respeito à influência da concentração inicial, embora os decaimentos relativos de absorvência sejam semelhantes, os decaimentos absolutos (Figura 15 a) a d)) aumentam claramente com a concentração inicial de A07, mostrando a importância do papel da difusão das moléculas nos ensaios com as menores concentrações. A remoção de CQO (Figura 15 e)) segue uma tendência semelhante, que é ainda mais evidente para a densidade de corrente aplicada superior, ou seja, quando o controle da reação por difusão se torna mais importante do que o controle por corrente. O ensaio realizado com concentração inicial de A07 50 mg L⁻¹ e 0,1 mA cm⁻², após 3 h, apresenta uma taxa de remoção muito baixa. Este comportamento anormal deve ser devido à polarização da superfície do eletrodo por algumas substâncias poliméricas, que são formadas a potencial aplicado muito baixo e a concentrações relativamente elevadas de materiais orgânicos. A Figura 15 f) representa graficamente a remoção de CQO absoluta com a carga elétrica consumida nos diferentes ensaios. Para iguais densidades de corrente aplicadas a eficiência de corrente aumenta com a concentração inicial de A07 e para concentrações iniciais de A07 iguais a eficiência de corrente aumenta com a diminuição da intensidade da corrente, para valores de carga elétrica até 500 C.

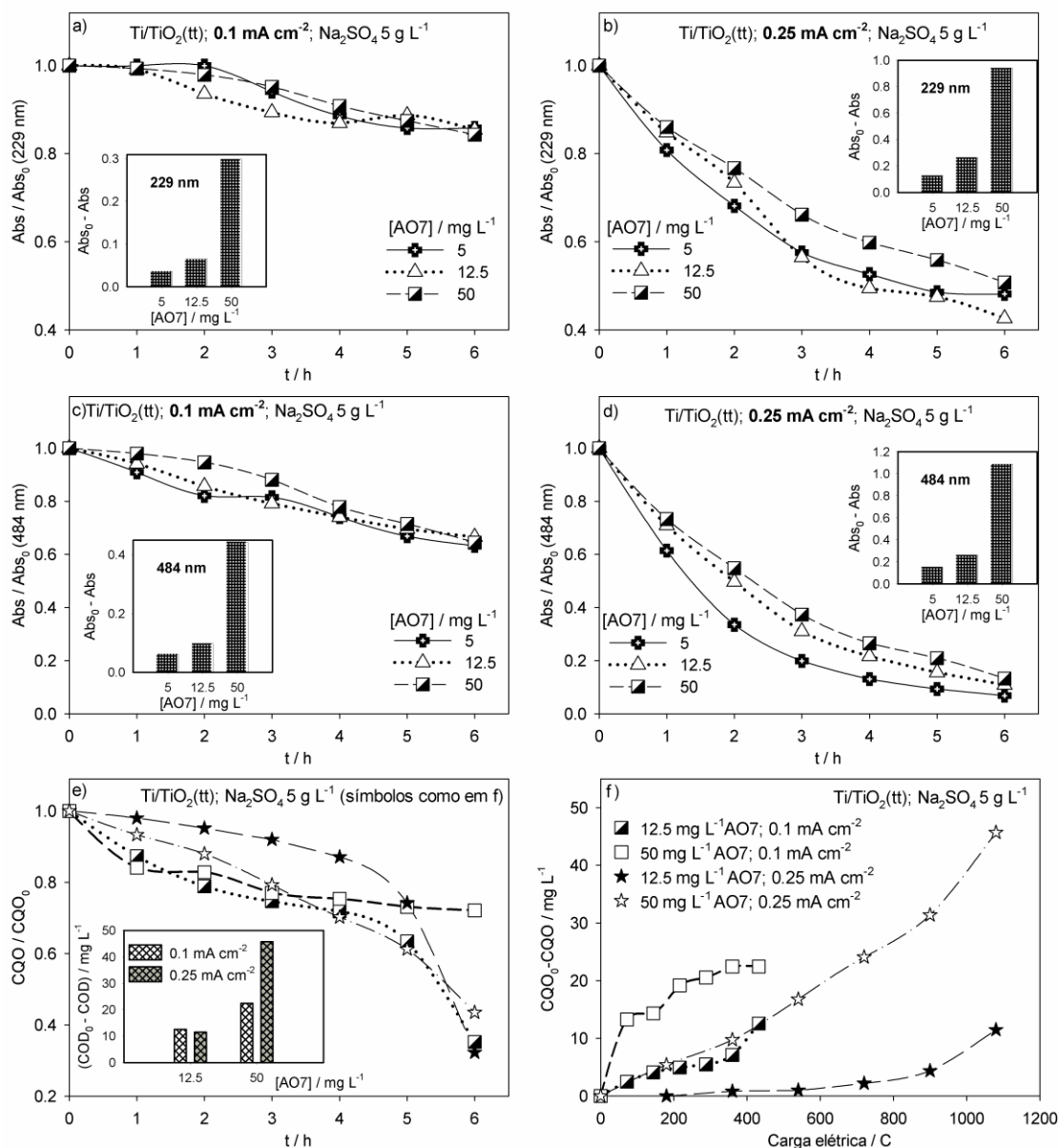


Figura 15 - Variação no tempo da remoção de absorvência relativa, medida a dois comprimentos de onda diferentes (a) a d) , de remoção de CQO relativa (e) , e da variação de remoção de CQO absoluta com a carga elétrica aplicada (f) para os ensaios de eletrodegradação de soluções do AO7, realizados a duas densidades de corrente diferentes (0,1 mA cm⁻²: a), c), e) e f), 0,25 mA cm⁻²: b), d), e) e f)), com três concentrações diferentes de AO7 (5, 12,5 e 50 mg L⁻¹), usando Ti/TiO₂ (tt) como material de ânodo. Diagramas inseridos- remoções absolutas de Abs (a), b) - 229 nm; c), d) - 484 nm), de CQO (e)) para os ensaios, cujos resultados são apresentados nos respectivos gráficos

4.2 Eléttodos Ti/Pt/TiO₂

Neste trabalho preparou-se um eléttrodo de Ti/Pt/TiO₂ com vista a verificar se a inserção de uma camada intermédia de platina lhe conferia uma melhor condutividade, durabilidade e maior estabilidade que possibilitasse a aplicação de densidades mais altas e maior eficiência na degradação de poluentes relativamente ao eléttrodo não platinizado.

4.2.1 Propriedades Estruturais e Morfológicas

A análise DRX efetuada aos filmes depositados sobre o substrato de Ti platinizado, revelaram uma estrutura de natureza amorfa, tal como se observou para os elétrodos com substrato não platinizado. Deste modo, repetiu-se um procedimento similar ao já utilizado anteriormente, sujeitando-o a um tratamento térmico a 400 °C durante 4 h para possibilitar a formação da forma cristalina do TiO₂.

A Figura 16 mostra o difratograma de DRX da película de TiO₂ depositada em substrato de titânio platinizado e sujeita a tratamento térmico. A análise do padrão de DRX mostra um pico a $2\theta=25,3^\circ$ correspondente à fase anatase do TiO₂ e podem ser detetados ainda alguns picos característicos do substrato Ti/Pt.

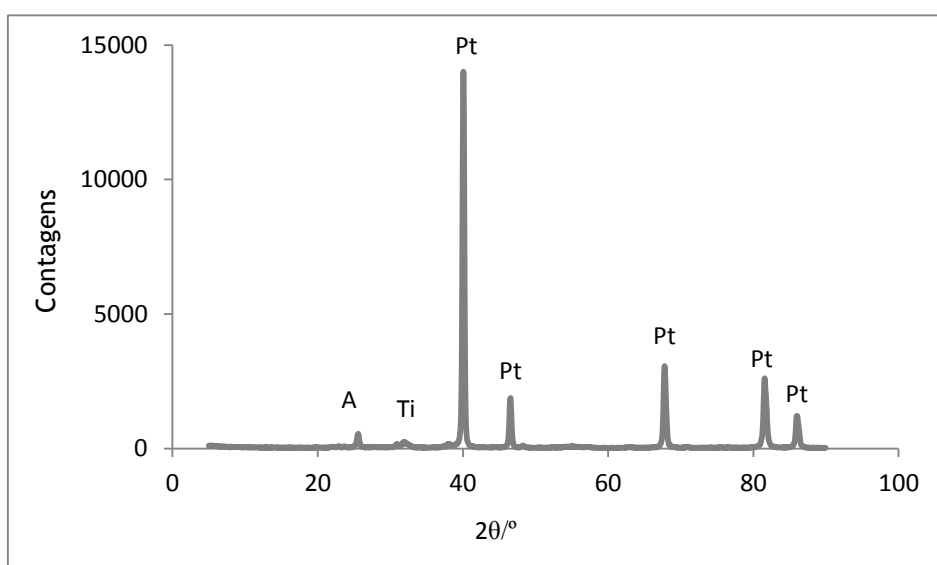


Figura 16 - Difratograma do TiO₂ depositado por DC Reactive Magnetron Sputtering em substrato de Ti / Pt sujeito a tratamento térmico a 400 °C. (Fases: A - Anatase; Ti - Titânio; Pt - Platina)

O tamanho médio dos cristais presentes nos filmes foi calculado através da largura do pico (101) a meia altura. O tamanho médio obtido foi de 44 nm, mostrando a natureza nanocristalina da fase anatase do TiO₂ neste filme.

A Figura 17 mostra imagens de MEV dos filmes de TiO₂ depositados sobre substratos de Pt/Ti por DC Reactive Magnetron Sputtering e tratados termicamente a 400 °C.

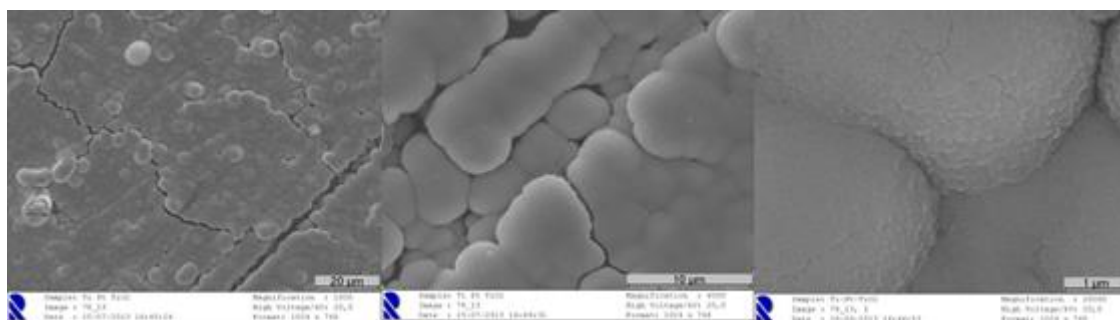


Figura 17 - Imagens de MEV dos filmes de TiO_2 depositados por DC reactive magnetron sputtering em substratos de titânio platinizados e sujeitos a tratamento térmico com ampliação de x1000, x4000 e x20000.

A morfologia da superfície dos filmes de TiO_2 consiste em aglomerados de grãos ou partículas distribuídas à superfície do substrato na forma de “flor a florescer”. Uma observação mais pormenorizada evidencia a formação de nanogrãos, que se salientam da subcamada de microgrãos. Estes nanogrãos resultam num aumento da área de superfície ativa e também promovem a formação de filmes de TiO_2 porosos, que é um ponto-chave nos estudos de eletrodegradação.

4.2.2 Ensaios de Eletrodegradação

Na primeira fase deste trabalho, tinham sido preparados filmes de Ti/TiO_2 utilizando também a técnica DC Reactive Magnetron Sputtering, com uma pressão parcial de O_2 de 15%. Nos filmes obtidos, embora a fase predominante fosse a fase anatase, também era possível encontrar a fase rutilo.

Estudos anteriores [98-100] referem que a preparação de películas de TiO_2 em vidro condutor com a mesma técnica, usando uma pressão parcial de 10% favorece a formação da fase anatase, que apresenta um maior efeito catalítico. As películas de TiO_2 preparadas neste trabalho, depositadas sobre titânio platinado, usando uma pressão parcial de O_2 de 10%, revelaram apenas a fase de anatase, sem qualquer evidência da presença de rutilo, o que deverá melhorar o efeito catalítico do filme, dado que se sabe que a fase anatase apresenta melhor efeito catalítico [73-75].

Após ensaios de 6 h, podemos observar na Figura 18 que com o ânodo de Ti/Pt/TiO_2 , a remoção de cor a $A_{484\text{nm}}$, bem como a $A_{229\text{nm}}$ é reforçada relativamente aos ensaios com ânodos de Ti/TiO_2 , para ambas as densidades de corrente estudadas, sendo mais visível a diferença aquando da aplicação de densidade de corrente menores, isto porque talvez o aumento de condutividade dos filmes com platina tenha um papel mais relevante. No entanto, este efeito não é tão claro na remoção de CQO, provavelmente devido a diferentes mecanismos de degradação do A07 para diferentes densidades de corrente. A platina apresenta elevadas características de adsorção que podem reduzir a taxa de degradação; o

filme platinizado mesmo revestido com TiO_2 , dada a sua porosidade pode permitir maior adsorção de metabolitos. Por outro lado, a platinização aumenta a condutividade dos filmes e melhora a adesão do óxido de titânio sobre substrato.

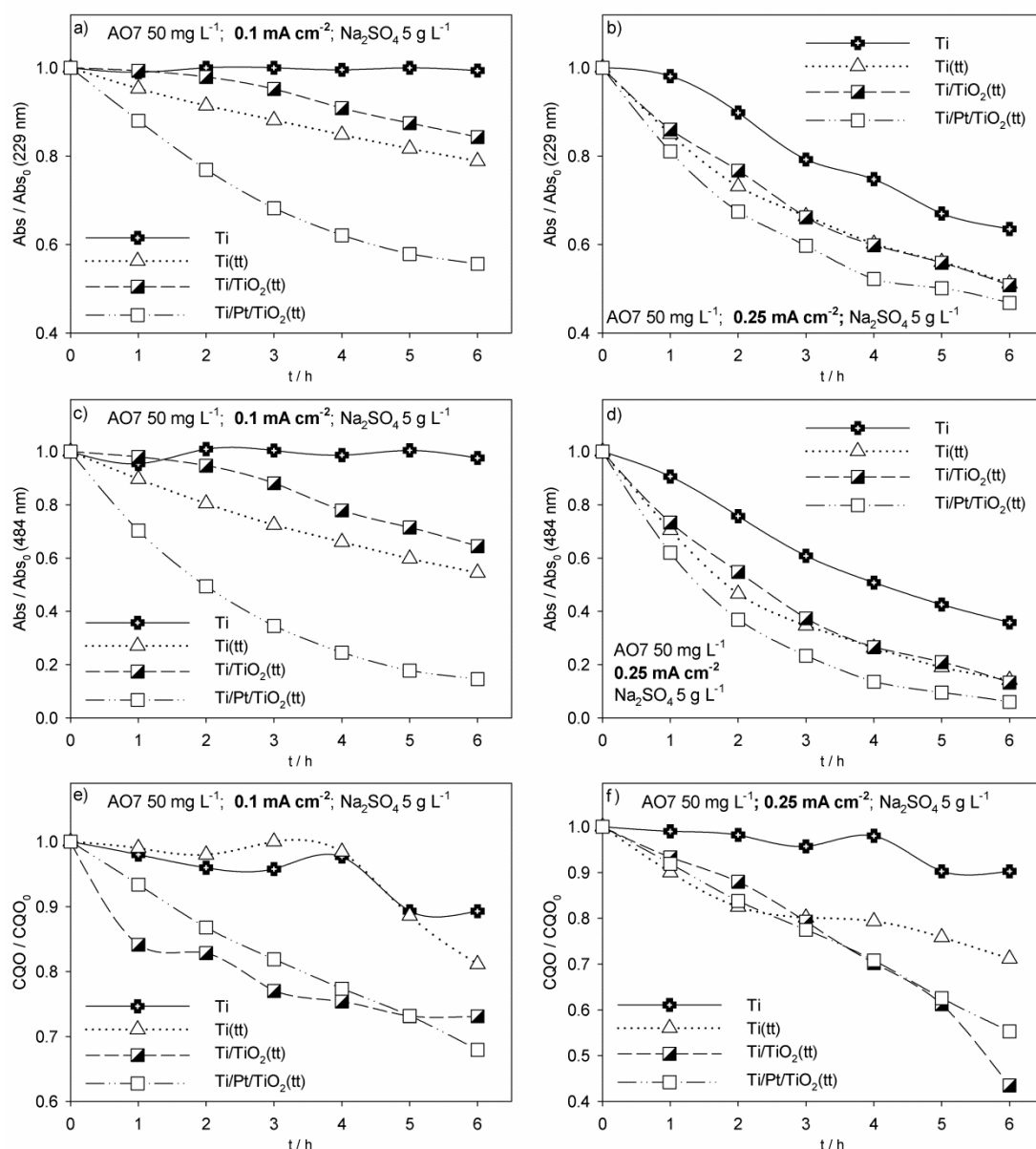


Figura 18 - Variação no tempo da remoção de absorvência relativa, medida a dois comprimentos de onda diferentes (a) a d) , de remoção de CQO relativa (e) e variação da remoção de CQO relativa com a carga elétrica aplicada (f) para os ensaios de eletrodegradação de soluções do AO7, realizados a duas densidades de corrente diferentes ($0,1 \text{ mA cm}^{-2}$: a, c, e e; $0,25 \text{ mA cm}^{-2}$: b, d) e f) , para a concentração de AO7 50 mg L^{-1} , usando vários elétrodos como material de ânodo.

Influência da densidade de corrente

Nos elétrodos platinizados foi possível a aplicação de valores de densidade de corrente mais elevados mantendo a integridade dos elétrodos (Figura 19). Assim com este elétrodo realizaram-se ensaios para 3 densidades de corrente $0,1$, $0,25$ e $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$ e para um período de tempo superior. No entanto, o aumento da densidade de corrente de corrente não

parece aumentar a velocidade de remoção quer da absorvência quer da CQO, pelo que se pode concluir que nestes ensaios o processo é controlado predominantemente por difusão. Na figura 19 d) podemos ver que para a mesma remoção de CQO a carga elétrica consumida aumenta com a densidade de corrente aplicada comprovando-se que o aumento da densidade de corrente corresponde a um desperdício de energia.

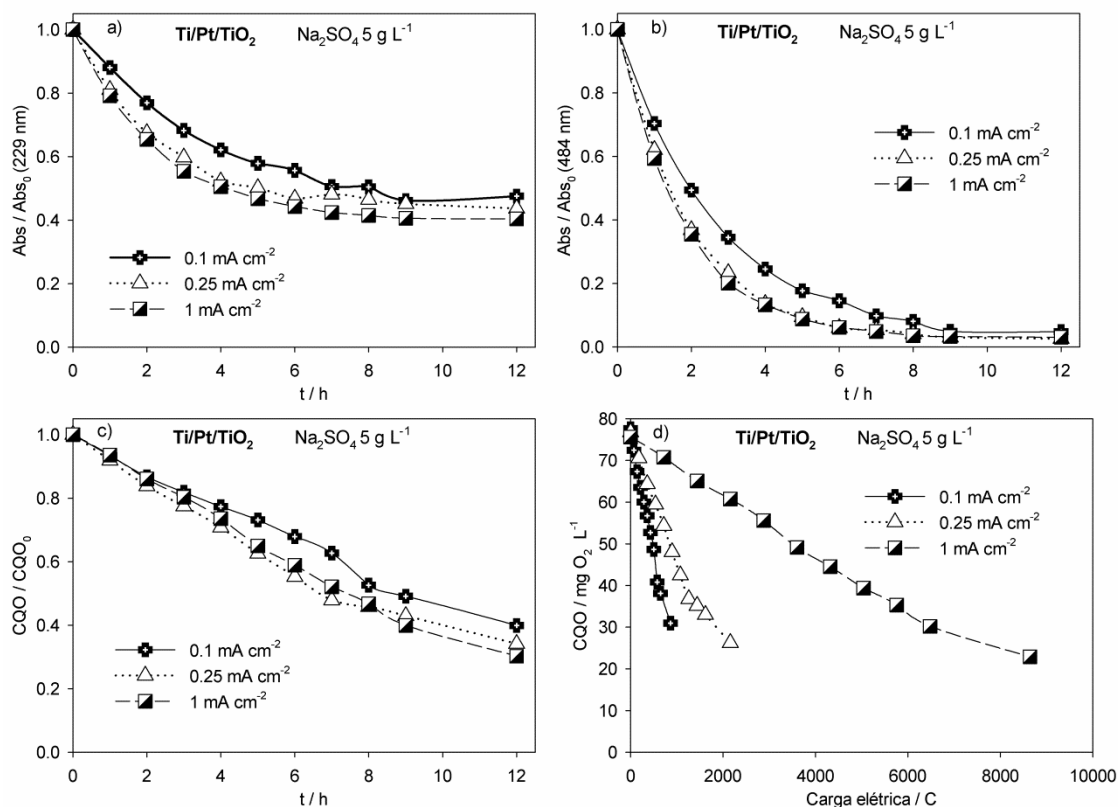


Figura 19 - Variação no tempo da remoção de absorvência relativa, medida a dois comprimentos de onda diferentes (a e b), de remoção de CQO relativa (c) e variação da remoção de CQO absoluta com a carga elétrica aplicada (f) para os ensaios de eletrodegradação de soluções do A07 realizados a três densidades de corrente diferentes, para a concentração de A07 de 50 mg L⁻¹, usando Ti/Pt/TiO₂ como material de ânodo.

5. Conclusões e Perspetivas de Trabalho Futuro

No seguimento do estudo realizado da degradação do corante AO7, através de métodos electroquímicos, podem retirar-se as seguintes conclusões:

- Na generalidade a degradação do AO7 foi conseguida, tendo-se alcançado para valores de concentração inicial de 50 ppm, remoções de cor com o eléctrodo de Ti/TiO₂ a densidades de corrente de 0,1 mA cm⁻² e 0,25 mA cm⁻², de 11% e 85% respectivamente, e para o eléctrodo Ti/Pt/TiO₂ valores de 85% e 94% respectivamente.
- No que diz respeito à remoção da CQO, os resultados não foram concordantes com a remoção de cor apresentada anteriormente. Também para a solução de 50 ppm, verificaram-se remoções de CQO de 26% e 56% para as densidades de corrente de 0,1 mA cm⁻² e 0,25 mA cm⁻² com o eléctrodo de Ti/TiO₂, e com o eléctrodo Ti/Pt/TiO₂ 33% e 44% . Esta inversão de valores, melhor para o eléctrodo platinizado a densidade de corrente mais baixa e pior a densidade de corrente mais alta, deve estar relacionada com as propriedades adsorptivas da platina e diferenças de mecanismos para as duas densidades de corrente.
- Os resultados de TOC não foram apresentados por não se terem verificado variações significativas ao longo dos ensaios, o que indicia uma não mineralização do AO7.
- A introdução de uma camada intermédia de platina permitiu a aplicação de densidades de corrente superiores sem que a película de TiO₂ se desagregasse. No entanto, foi para densidades de corrente mais baixas, que se verificaram melhores remoções de cor e de carga orgânica com o eléctrodo platinizado, relativamente ao não platinizado.

Este trabalho tinha como objetivo inicial fazer o estudo foto/eletrocatalítico dos filmes de TiO₂. No entanto, nos estudos realizados de degradação do AO7 por fotocatalise com estes filmes não se verificou qualquer efeito fotocatalítico, pois embora as remoções de cor fossem significativas elas apresentavam valores iguais aos respetivos ensaios de fotólise. Como o trabalho era sobre a aplicação de filmes de TiO₂ os resultados de fotólise não foram apresentados. Concluiu-se assim que a radiação usada (lâmpada de U.V. com radiação de c.d.o. 254 nm e 7 W de potência) degradava o corante mas não interferia com o filme de óxido de titânio, não se tendo verificado qualquer efeito fotocatalítico dos filmes relativamente à radiação usada.

Perspetivas de Trabalho Futuro

Tendo em conta que os filmes de óxido de titânio usados não apresentaram qualquer efeito fotocatalítico relativo à radiação usada e conhecendo as propriedades fotocatalíticas destes filmes referidas na literatura, em trabalhos futuros poderia ser testada a aplicação de uma radiação com outro comprimento de onda e/ou potência.

Bibliografia

- [1] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. vGernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catal. Today* 147 (2009), 1.
- [2] B.R. Bradley, G.T. Daigger, R. Rubin, G. Tchobanoglous, Evaluation of onsite wastewater treatment technologies using sustainable development criteria. *Clean Technol. Environ. Policy* 4 (2002), 87.
- [3] L. Lapeña, M. Cerezo, P. García-Augustin, Possible reuse of treated municipal wastewater for Citrus spp. plant irrigation. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 55 (1995), 697.
- [4] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.-M. Herrmann, Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, *Appl. Catal. B* 31, (2001), 145.
- [5] C. Rafols, D. Barcelo, Determination of mono- and disulphonated azo dyes by liquid chromatography-atmospheric pressure ionization mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 777 (1997), 177.
- [6] E.J. Weber, V.C. Stickney, Hydrolysis kinetics of Reactive Blue 19-Vinyl Sulfone, *Water Res.* 27 (1993), 63.
- [7] A. Bianco-Prevot, C. Baiocchi, M.C. Brussino, E. Pramauro, P. Savarino, V. Augugliaro, G. Marci, L. Palmisano, Photocatalytic Degradation of Acid Blue 80 in Aqueous Solutions Containing TiO₂ Suspensions, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001), 971.
- [8] B. Neppolian, H.C. Choi, S. Sakthivel, B. Arabindoo, V. Murugesan, Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye reactive blue 4, *Chemosphere* 46 (2002), 1173.
- [9] U. Pagga, D. Brown, The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, *Chemos.* 15 (1986), 479.
- [10] M. Saquib, M. Muneer, TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions, *Dyes Pigments* 56 (2003), 37.
- [11] L. Davydov, E.P. Reddy, P. France, P.G. Smirniotis, Sonophotocatalytic destruction of organic contaminants in aqueous systems on TiO₂ powders, *Appl. Catal. B* 32 (2001), 95.

- [12] Z. Aksu, Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochem.* 40 (2005), 997.
- [13] D. Solpan, Z. Kolge, Adsorption of methyl violet in aqueous solutions by poly(N-vinylpyrrolidone-co-methacrylic acid) hydrogels. *Radiat. Phys. Chem.* 75 (2006), 120.
- [14] W. Zhang, S. Zhu, Y. Li, F. Wang. Photocatalytic Zn-doped TiO₂ films prepared by DC reactive magnetron sputtering. *Vacuum* (2008), 328.
- [15] H. Gerisher, A. Heller. Photocatalytic oxidation of organic molecules at titanium dioxide particles by sunlight in aerated water. *J Electrochem Soc* (1992), 113.
- [16] K. Eufinger, D. Poelman, H. Poelman, RDe. Gryse, GB. Marin. Photocatalytic activity of d.c. magnetron sputter deposited amorphous TiO₂ thin films. *Appl Surf Sci* (2007), 254.
- [17] M. Kitano, K. Funatsu, M. Matsuoka, M. Ueshima, M. Anpo. Preparation of nitrogen-substituted TiO₂ thin film photocatalysts by the radio frequency magnetron sputtering deposition method and their photocatalytic reactivity under visible light irradiation. *J Phys Chem B* (2006), 110.
- [18] L. Chen, M.E. Graham, G. Li, D.R. Gentner, N.M. Dimitrijevic, K.A. Gray. Photoreduction of CO₂ by TiO₂ nanocomposites synthesized through reactive direct current magnetron sputter deposition. *Thin Solid Films* (2009), 517.
- [19] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature* (1972), 37.
- [20] S. Parsons, *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater*, IWA Publishing, London, UK, (2004).
- [21] M. Zubair Alam, S. Ahmad, A. Malik, M. Ahmad, Mutagenicity and genotoxicity of tannery effluents used for irrigation at Kanpur, India, *Ecotox. and Environ. Safe.* 73 (2010), 1620.
- [22] C. O'Neill, A. Lopez, S. Esteves, F.R. Hawkes, D.L. Hawkes, S. Wilcox, Azo-dye degradation in an anaerobic-aerobic treatment system operating on simulated textile effluent, *Appl. Microbiol. Biotechnol* 53 (1999), 249.
- [23] N. Nasuha, B.H. Hameed, A.T.M. Din, Rejected tea as a potential low-cost adsorbent for the removal of methylene blue, *J. Hazard. Mater.* 175 (2010), 126.

- [24] T.M. Elmorsi, Y.M. Riyad, Z.H. Mohamed, H.M.H. Abd El Bary, Decolorization of Mordant red 73 azo dye in water using H₂O₂/UV and photo-Fenton treatment, *J. of Hazard. Mater.* 174 (2010), 352.
- [25] I.G. Laing. The impact of effluent regulations on the dyeing industry. *Rev Prog Coloration* (1991), 56.
- [26] D. Brown. Effects of colorants in the aquatic environment. *Ecotox. Environ. Safe* 1987;13.
- [27] T. Pálfi, E. Takács, L. Wojnárovits, Degradation of H-acid and its derivative by ionizing radiation. *Water Res.* 41 (2007), 2533.
- [28] C. Galindo, P. Jacques, A. Kalt, Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74), *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 141 (2001), 47.
- [29] P.C. Vandevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, Treatment and reuse of wastewater from textile wet-processing industry: review of emerging technologies, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72 (1998), 289.
- [30] N. Tan, A. Leeuwen, E. Voorthuizen, P. Slenders, F. Prenafeta-Boldú, H. Temmink, G. Letting, J. Field, Fate and biodegradability of sulfonated aromatic amines. *Biodegradation* 16 (2005), 527.
- [31] M. Kudlich, P.L. Bishop, H.J. Knackmuss, A. Stolz, Simultaneous anaerobic and aerobic degradation of the sulfonated azo dye Mordant Yellow 3 by immobilized cells from naphthalenesulfonate - degrading mixed culture. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 46 (1996), 597.
- [32] J. Libra, S.Y. Eui, M. Borchet, U. Wiesmann, Mechanisms of biological decolorization: their engineering application. In: *Proceedings of the Treatment of Wastewater from Textile Processing*, Berlin, pp. (1997), 17.
- [33] A. Wilcock, M. Brewster, W. Tinch. Using electrochemical technology to treat textile wastewater: three case studies. *Amer. Dyestuff Rep.* (1992), 15.
- [34] S.H. Lin, C.F. Peng. Treatment of textile wastewater by electrochemical method. *Water Res.* (1994), 277.

- [35] M.C. Gutiérrez, M. Crespi. A review of electrochemical treatments for colour elimination. *J Soc Dyers Colourists* (1999), 115.
- [36] J.P. Lorimer, T.J. Mason, M. Plattes, S.S. Phull, D.J Walton. Degradation of dye effluent. *Pure and Appl. Chem.* (2001), 1957.
- [37] E. Forgacs, T. Cserháti, G. Oros, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, *Environ. Int.* 30 (2004), 953.
- [38] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *J. of Photochem. and Photobiol. C: Photochem. Reviews* 1 (2000), 1.
- [39] M. Styliadi, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions, *Appl. Catal. B: Environ.* 40 (2003), 271.
- [40] S. Irmak, E. Kusvuran, O. Erbatur, Degradation of 4-chloro-2-methylphenol in aqueous solution by UV irradiation in the presence of titanium dioxide, *Appl. Catal. B-Environ.* 54 (2004), 85.
- [41] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. C-Rev.* 1 (2000), 1.
- [42] D. Chatterjee, S. Dasgupta, Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants, *J. Photochem. Photobiol. C-Rev.* 6 (2005), 186.
- [43] V. Ramaswamy, N.B. Jagtap, S. Vijayanand, D.S. Bhange, P.S. Awati, Photocatalytic decomposition of methylene blue on nanocrystalline titania prepared by different methods, *Mater. Res. Bull.* 43 (2008), 1145.
- [44] A. Furube, T. Asahi, H. Masuhara, H. Yamashita, M. Anpo, Direct observation of a picosecond charge separation process in photoexcited platinum-loaded TiO₂ particles by femtosecond diffuse reflectance spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* 336, (2001), 336.
- [45] C.G. da Silva, J.L. Faria, Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation, *J. of Photochem. and Photobiology A: Chemistry* 155 (2003), 133.
- [46] J. Bacardit, J. Stötzner, E. Chamarro, Effect of salinity on the photo-Fenton process. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007), 761.

- [47] E. Neyens, J. Baeyens, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Water Res.* 38 (2003), 33.
- [48] B. Yue, Y. Zhou, J. Xu, Z. Wu, X. Zhang, Y. Zou, S. Jin, Photocatalytic degradation of aqueous 4-chlorophenol by silica-immobilized polyoxometalates, *Environ. Science & Tech.* 36 (2002), 1325.
- [49] C.-C. Wang, C.-K. Lee, M.-D. Lyu, L.-C. Juang, Photocatalytic degradation of C.I. Basic Violet 10 using TiO₂ catalysts supported by Y zeolite: an investigation of the effects of operational parameters, *Dyes Pigment.* 76 (2008), 817.
- [50] X. Yan, H. Shi, D. Wang, Photoelectrocatalytic degradation of phenol using a TiO₂/Ni thin-film electrode. *Korean J. Chem. Eng.* 20 (2003), 679.
- [51] M.F. Brugnera, K. Rajeshwar, J.C. Cardoso, M.V.B. Zanoni, Bisphenol A removal from wastewater using self-organized TiO₂ nanotubular array electrodes. *Chemos.* 78 (2010), 569.
- [52] J.C. Cardoso, T.M. Lizier, M.V.B. Zanoni, Highly ordered TiO₂ nanotube arrays and photoelectrocatalytic oxidation of aromatic amine. *Appl. Catal. B - Environ.* 99 (2010), 96.
- [53] J. Li, J. Wang, L. Huang, G. Lu, Photoelectrocatalytic degradation of methyl orange over mesoporous film electrodes. *Photochem. Photobiol. Sci.* 9 (2010), 39.
- [54] M.A. Rauf, S.S. Ashraf, Application of Advanced Oxidation Processes (AOP) to dye degradation—an overview, in: Arnold R. Lang (Ed.), *Dyes Pigment.: New Research*, Nova Sci. Pub., Inc, 2009.
- [55] J. Sun, L. Qiao, S. Sun, G. Wang, Photocatalytic degradation of Orange G on nitrogen-doped TiO₂ catalysts under visible light and sunlight irradiation, *J. Hazard. Mater.* 155 (2008), 312.
- [56] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review, *Appl. Catal. B: Environ.* 49 (2004), 1.
- [57] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review. *Appl. Catal. B - Environ.* 49 (2004) 1.

- [58] H. Selcuk, J.J. Sene, M.A. Anderson, Photoelectrocatalytic humic acid degradation kinetics and effect of pH, applied potential and inorganic ions. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 78 (2003), 979.
- [59] Y. Zhang, X. Xiong, Y. Han, X. Zhang, F. Shen, S. Deng, H. Xiao, X. Yang, G. Yang, H. Peng, Photoelectrocatalytic degradation of recalcitrant organic pollutants using TiO₂ film electrodes: An overview. *Chemosphere* 88 (2012).
- [60] Z.M. El-Bahy, A.A. Ismail, R.M. Mohamed, Enhancement of titania by doping rare earth for photodegradation of organic dye (Direct Blue), *J. of Hazard. Mat.* 166 (2009), 138.
- [61] N. Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee, Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters, *J. of Photochem. and Photobiology A: Chemistry* 157 (2003), 111.
- [62] J.-M. Herrmann, Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions, *Appl. Cat. B: Environ.* 99 (2010), 461.
- [63] T. Sauer, G. Cesconeto Neto, H.J. José, R.F.P.M. Moreira, Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor, *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chemistry* 149 (2002), 147.
- [64] C.M. So, M.Y. Cheng, J.C. Yu, P.K. Wong, Degradation of azo dye Procion Red MX- 5B by photocatalytic oxidation, *Chemosphere.* 46 (2002), 905.
- [65] D. Papoutsis, P. Lianos, P. Yianoulis, P. Koutsoukos, Sol-Gel Derived TiO₂ Microemulsion Gels and Coatings, *Langmuir* 10 (1994), 1684.
- [66] S. Zhang, Y.F. Zhu, E.D. Brodie, Photoconducting TiO₂ prepared by spray pyrolysis using TiCl₄, *Thin Solid Films* 213 (1992), 265.
- [67] M.H. Habibi, N. Talebian, Photocatalytic degradation of an azo dye X6G in water: A comparative study using nanostructured indium tin oxide and titanium oxide thin films, *Dyes Pigment.* 73 (2007), 186.
- [68] S. Perathoner, R. Passalacqua, G. Centi, D.S. Su, G. Weinberg, Photoactive titania nanostructured thin films: Synthesis and characteristics of ordered helical nanocoil array, *Catal. Today* 122 (2007), 3.

- [69] B. Liu, X. Zhao, L. Wen, A simple route to the water-repellent surface based on chemical N modified Ti-O structure films, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006), 3606.
- [70] K.L. Siefert, G.L. Griffin, Growth Kinetics of CVD TiO₂: Influence of Carrier Gas, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990), 1206.
- [71] T. Wang, H. Wang, P. Xu, X. Zhao, Y. Liu, S. Chao, The effect of properties of semiconductor oxide thin films on photocatalytic decomposition of dyeing waste water, *Thin Solid Films* 334 (1998), 103.
- [72] S. Takeda, S. Suzuki, H. Odaka, H. Hosono, Photocatalytic TiO₂ thin film deposited onto glass by DC magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 392 (2001), 338.
- [73] S. Sérgio, M.E. Melo Jorge, M.J.P. Maneira, Y. Nunes, Influence of O₂ partial pressure on the growth of nanostructured anatase phase TiO₂ thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering, *Mater. Chem. Phys.* 126 (2011), 73.
- [74] S. Sérgio, M.E. Melo Jorge, M.L. Coutinho, S.V. Hoffmann, P. Limão-Vieira, Y. Nunes, Spectroscopic studies of anatase TiO₂ thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering, *Chem. Phys Lett.* 508 (2011), 71.
- [75] S. Sérgio, M.E. Melo Jorge, Y. Nunes, N.P. Barradas, E. Alves, F. Munnik, Incorporation of N in TiO₂ films grown by DC-reactive magnetron sputtering, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 273 (2012), 109.
- [76] B. Barrocas, O.C. Monteiro, M.E. Melo Jorge, S. Sérgio, Photocatalytic activity and reusability study of nanocrystalline TiO₂ films prepared by sputtering technique, *Appl. Surf. Sci.* 264 (2013), 111.
- [77] X.Z. Li, H.L. Liu, P.T. Yue, Y.P. Sun, Photoelectrocatalytic Oxidation of Rose Bengal in Aqueous Solution Using a Ti/TiO₂ Mesh Electrode, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000), 4401.
- [78] Z. Haizhang, Y. Yuan, G. Shi, Y. Fang, L. Gliang, H. Ding, L. Jin, Photoelectrocatalytic Activity of Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays Electrode for Azo Dye Degradation, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007), 6259.
- [79] Y. Liu, X. Gan, B. Zhou, J. Li, J. Zhang, Y. Chen, J. Bai, Q. Zheng, B. Liu, W. Cai, Photoelectrochemical degradation of methyl orange by TiO₂ nanopore arrays electrode and its comparison with TiO₂ nanotube arrays electrode, *Water Sci. Technol.* 62 (2010), 2783.

- [80] F. Wang, X. Yan, M. Xua, S. Li, W. Fang, Electrochemical performance and electroreduction of maleic acid on Ce-doped nano-TiO₂ film electrode, *Electrochim. Acta* 97 (2013), 253.
- [81] K.F. Babu, K. Marxe, M.A. Kulandainathan, Roughened TiO₂ film electrodes for electrocatalytic reduction of oxalic acid to glyoxylic acid, *J. Electroanal. Chem.* 663 (2011), 79.
- [82] F. Chekin, S. Bagheri, S.B.A. Hamid, Synthesis of Pt doped TiO₂ nanoparticles: Characterization and application for electrocatalytic oxidation of L-methionine, *Sens. Actuator B-Chem.* 177 (2013), 898.
- [83] E.V. Milsom, J. Novak, M. Oyama, F. Marken, Electrocatalytic oxidation of nitric oxide at TiO₂-Au nanocomposite film electrodes, *Electrochem. Commun.* 9 (2007), 436.
- [84] H. Valdez, G. Jiménez, S. Granados, C. León, Degradation of paracetamol by advance oxidation processes using modified reticulated vitreous carbon electrodes with TiO₂ and CuO/TiO₂/Al₂O₃, *Chemosphere.* 89 (2012), 1195.
- [85] Y. Hou, J. Qu, X. Zhao, P. Lei, D. Wan, C. Huang, Electro-photocatalytic degradation of acid orange II using a novel TiO₂/ACF photoanode, *Sci. Total Environ.* 407 (2009), 2431.
- [86] G.O. Haroldo, D.C. Nery, C. Longo, Effect of applied potential on photocatalytic phenol degradation using nanocrystalline TiO₂ electrodes, *Appl. Cat. B: Environmental*, 93 (2010), 205.
- [87] T. Pandiyan, M. A. Martinez Carrillo, H. Matamoros Flores, M. E. Ruiz Santoyo & C. Duran De Bazúa, Photochemical oxidation of chlorinated phenols in comparison with electrooxidation, *Toxicolog. & Environ. Chem.*, Jan.-Mar. (2006), 23.
- [88] C.B. Maugans, A. Akgerman, Catalytic wet oxidation of phenol in a trickle bed reactor over a Pt/TiO₂ catalyst, *Water Res.* 37 (2003), 319.
- [89] A. Linsebigler, C. Rusu, J.T. Yates, Jr., Absence of Platinum Enhancement of a Photoreaction on TiO₂-CO Photooxidation on Pt/TiO₂(110), *J. Am. Chem. Soc.* (1996), 5284.
- [90] J.J. Murcia, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, V. Vaiano, P. Ciambelli, D. Sannino, Ethanol partial photooxidation on Pt/TiO₂ catalysts as green route for acetaldehyde synthesis, *Catal. Today* 196 (2012), 101.

- [91] D. Santos, M.J. Pacheco, A. Gomes, A. Lopes, L. Ciríaco Preparation of Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O₄ electrodes for the anodic oxidation of pharmaceutical drugs, J. of Appl. Electrochem. (2013), 407.
- [92] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical processes for water treatment. Chem. Rev. 93 (1993), 671.
- [93] D. Georgiou, P. Melidis, A. Aivasidis, K. Gimouhopoulos, 2002. Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. Dyes Pigment. 52 (2002), 69.
- [94] A. Eaton, L. Clesceri, A. Greenberg, "Standard Methods for Examination of water and wastewater". American Pub. Health Ass. Estados Unidos (2005).